

АКАДЕМИЯ НАУК
СССР

НАУЧНО-
ПОПУЛЯРНАЯ
СЕРИЯ

К. А. АНДРИАНОВ, А. И. ПЕТРАШКО



КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ
ПОЛИМЕРЫ
В НАРОДНОМ ХОЗЯЙСТВЕ

А К А Д Е М И Я Н А У К С С С Р
НАУЧНОПОПУЛЯРНАЯ СЕРИЯ

К. А. АНДРИАНОВ, А. И. ПЕТРАШКО

КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ
ПОЛИМЕРЫ
В НАРОДНОМ ХОЗЯЙСТВЕ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
Москва 1959

Андрианов К.А., Петрашко А.И. Кремнийорганические полимеры в народном хозяйстве / Акад. наук СССР. - Москва : Изд-во Акад. наук СССР, 1959. - 78 с. : ил. ;

Кремнийорганические полимерные соединения начали применяться в промышленности лишь 10 лет назад. Наши знания и наш опыт основываются пока на нескольких десятках известных нам кремнийорганических полимеров. Можно не сомневаться в том, что в самое ближайшее время число технически ценных кремнийорганических полимеров резко возрастет, а наше народное хозяйство получит новые ценные материалы на их основе. Но наука движется дальше, и уже сейчас в лабораториях синтезируют полимеры, у которых цепи молекул построены не только из атомов кремния и кислорода, но содержат также атомы и других элементов — алюминия, титана, магния, олова, хрома, бора, что сближает их с силикатами. Эти полимеры позволяют уменьшить различие в свойствах, существующее пока между органическими полимерами и неорганическими силикатными веществами. Надо более решительно вторгаться в эту мало изученную область между органической и неорганической химией. В этой области можно найти новые вещества, обладающие свойствами, которые нельзя создать синтезом органических полимеров или чисто неорганических веществ. Ниже будут рассмотрены особенности структуры кремнийорганических полимеров, их свойства и применение в различных областях техники и быта.

ВВЕДЕНИЕ

Синтетические материалы относятся к полимерным, или высокомолекулярным, веществам.

Неорганические вещества — вода, поваренная соль, мел и другие — в большинстве случаев образованы небольшими молекулами, состоящими всего лишь из нескольких атомов. Молекулы неорганических веществ могут объединяться в кристаллы. Такие кристаллические формы неживой природы устойчивы к действию высоких температур, но хрупки, а главное — полностью лишены гибкости, эластичности и способности образовывать гибкие пленки. Правда, в последнее время стало развиваться производство стекловолокна, однако тончайшие нити пряжи из этого волокна все же легко ломаются.

В противоположность неорганическому миру, органическая жизнь — существование растений и животных — основана на образовании и использовании полимерных веществ. Полимеры — это гигантские комплексы отдельных молекул (мономеров), объединенных химическими силами в длинные цепи. Эти цепи состоят из сотен, тысяч и десятков тысяч исходных простых молекул, основным веществом, способным образовывать эти длиннейшие молекулы, служит углерод.

Полимерные вещества — основная и необходимая часть растительных и животных организмов. Полимерным соединением является клетчатка (целлюлоза) — основная часть древесины, хлопка. В состав кожи, мяса, шерсти, пера входят полимеры различного состава. Белки — вещества, отличающие живой организм, — тоже высокомолекулярные соединения.

Величайшее достижение современной химии заключается в разработке методов синтеза искусственных и

синтетических полимеров. Искусственными называются полимеры, вырабатываемые из естественных полимеров (например, вязкозный шелк из клетчатки), а синтетическими — полимеры, образуемые из мономеров (например, каучук из бутадиена). Тщательное изучение процессов полимеризации позволило химикам получать разнообразные синтетические вещества. В настоящее время химия располагает обширным ассортиментом синтетических полимеров, которые не только не уступают по своим качествам природным, но и превосходят их, а в ряде случаев обладают такими свойствами, которых нет у органических и неорганических естественных материалов.

Промышленность органической химии выпускает большой ассортимент различных пластических масс. Красивые галантерейные изделия, настольные лампы, радиоприемники, непромокаемые плащи и многие другие изделия из пластических масс широко известны. Однако значение пластических масс состоит не только в изготовлении из них одежды и предметов домашнего обихода. Из пластических масс делают тысячи изделий для промышленности — от маленьких кнопок управления до больших деталей машин. Автомобильные шестерни и детали мощных прокатных станков, телефонные аппараты и ткацкие челноки, изоляция крупнейших электрических машин и небьющиеся стекла в самолете — вот далеко не полный перечень областей применения пластических масс, без которых немислим прогресс техники.

XXI съезд КПСС рассмотрит контрольные цифры развития народного хозяйства СССР на 1959—1965 годы. Новый семилетний план откроет величественные перспективы дальнейшего развития экономики нашей страны, явится крупным шагом на пути решения основной экономической задачи СССР. Особенно большие и ответственные задачи стоят перед химической промышленностью.

В ближайшие годы предстоит резко увеличить производство пластических масс, синтетических волокон и других химических материалов, способствующих росту всех отраслей промышленности и сельского хозяйства, техническому прогрессу и повышению материального благосостояния советского народа.

Выполнение этих задач связано не только с увеличением масштабов производства полимеров и пластмасс,

но и с улучшением их качества. Необходимо разработать такой ассортимент полимеров, которые по своим техническим качествам могли бы удовлетворить требования всех отраслей народного хозяйства.

В настоящее время известно много органических полимерных веществ. Казалось бы, стоит лишь увеличить масштабы их производства — и растущие потребности народного хозяйства будут удовлетворены. Но, несмотря на ценнейшие свойства органических синтетических полимеров, большинство из них недостаточно термостойко и не может длительно выдерживать температуру выше 150° .

Неметаллические материалы, изготовленные из искусственных смол и длительно выдерживающие повышенную температуру, относительно быстро стареют и даже приходят в негодность. Резиновая изоляция электрических осветительных проводов после 5—7 лет эксплуатации становится хрупкой и легко ломается. Многие материалы изменяют свои свойства даже под действием солнечного света и после длительного действия света приходят в негодность. Эластичный дождевой плащ под действием света делается хрупким и жестким.

Вопрос старения материалов под действием температуры или других факторов имеет особенно важное значение для электрической изоляции, так как электрические машины обычно работают 15—20 лет без капитального ремонта при рабочей температуре изоляции не менее 105° .

Посмотрим, например, как работает электромотор, приводящий в движение врубную машину или угольный комбайн. Пока рабочая часть машины режет угольный пласт, мотор работает нормально. Но вот под режущую часть машины попадает пласт твердой породы, и машина останавливается. Вся электрическая энергия, которая раньше превращалась в полезную механическую работу, теперь обрушивается в виде тепловой энергии на изоляцию мотора. Резкий тепловой удар разрушает изоляцию, мотор выходит из строя, это причиняет убытки, а иногда даже приводит к тяжелым авариям.

Задача создания новых термостойких неметаллических материалов, способных долгое время работать при высоких и низких температурах и устойчивых к действию различных внешних факторов, не может быть решена при

помощи теплостойких неорганических веществ из-за их большой хрупкости.

Основу органических веществ составляют атомы углерода, а большинства неорганических — атомы кремния. Химики перекинули мост между этими двумя группами веществ и создали на основе углерода и кремния новые ценные в научном и техническом отношении кремнийорганические вещества, отсутствующие в природе. Эти соединения углерода и кремния называют кремнийорганическими полимерами, или полиорганосилоксанами.

Чем же отличаются кремнийорганические полимеры от обычных органических полимеров?

Молекулы органических полимеров имеют сложную форму цепей или пространственных сеток, построенных в основном из атомов углерода. Углерод, как это хорошо известно, способен окисляться, т. е. гореть на воздухе с образованием углекислого газа. Что же происходит с органическими полимерами при нагревании? Отдельные углеродные атомы окисляются, при этом большая молекула полимера разрушается на отдельные маленькие осколки, которые окисляются еще быстрее, и в конечном итоге полимерная молекула перестает существовать — она превращается в не пригодные для использования продукты окисления.

Совсем другая картина наблюдается при окислении кремнийорганических полимеров. Молекулы кремнийорганических полимеров построены из чередующихся атомов кремния и кислорода. Такая структура характерна для кварца, песка и некоторых других минералов, которые весьма устойчивы к действию тепла. В полиорганосилоксанах атом кремния связан с кислородом и уже не способен окисляться дальше. Поэтому молекулы кремнийорганических полимеров при нагревании на воздухе не разрушаются и не превращаются в конечном итоге в газообразные продукты, как это наблюдается у органических полимеров.

Кремнийорганические полимеры содержат также группы из атомов углерода, которые находятся только в боковых цепях молекул. Эти группы способны окисляться, но их окисление не вызывает разрушения основной полимерной цепи молекулы. Присутствие этих органических групп придает полимерам эластичность или пластичность.

и делает их способными растворяться в растворителях. Таким образом, в полиорганосилоксанах сочетаются свойства высокой теплостойкости, характерное для песка и кварца, и свойства мягкости, эластичности и растворимости, характерные для органических смол. Это ценное сочетание позволяет использовать полиорганосилоксаны в различных отраслях промышленности.

К важнейшим свойствам полиорганосилоксанов относится их устойчивость к теплу и холоду. Материалы на основе полиорганосилоксанов могут систематически и в течение продолжительного времени работать при температуре 200° и на короткое время могут противостоять действию температуры до 535° .

Вторая важная особенность кремнийорганических полимеров — придавать поверхности, на которую они наносятся, свойство не смачиваться водой. После обработки кремнийорганическими соединениями на поверхности материалов образуется тончайшая пленка, не впитывающая и не пропускающая воду.

Полиорганосилоксаны характеризуются еще одним интересным и ценным свойством. На основе полиорганосилоксанов получают не только твердые и жесткие или гибкие смолы для пластмасс и лаковых покрытий и каучук для резины, но и жидкие или вязкие масла, которые не замерзают при очень низких температурах (-90 или -100°) и мало изменяют свою вязкость в зависимости от температуры.

Благодаря кремнийорганическим полимерам можно обеспечить требования народного хозяйства, которые нельзя удовлетворить только при помощи органических полимеров.

Жидкие кремнийорганические полимеры применяются для гидрофобизации целлюлозных и керамических материалов, как смазки и диэлектрики, работающие в широком диапазоне температур, как теплоносители, для пеногашения в пищевой и фармацевтической промышленности и др.; кремнийорганические каучуки, сохраняющие эластичность при -80° и даже более низкой температуре, устойчивые к нагреву до 300° и выше, являются незаменимыми материалами для прокладок в холодильных устройствах, авиационных двигателях, прожекторах и другом оборудовании, для изоляции кабелей и проводов специаль-

ного назначения и т. д.; на основе кремнийорганических смол и лаков получают жаростойкие эмали, разнообразные электроизоляционные материалы для электрических машин и аппаратов с рабочей температурой 180° и выше. Необходимо развивать производство кремнийорганических полимеров, чтобы обеспечить потребности авиации, электропромышленности, радиотехнической промышленности, судостроительной промышленности, различных отраслей машиностроения, текстильной, пищевой, фармацевтической, химической промышленности, ракетной техники и т. д.

Кремнийорганические полимерные соединения начали применяться в промышленности лишь 10 лет назад. Наши знания и наш опыт основываются пока на нескольких десятках известных нам кремнийорганических полимеров. Можно не сомневаться в том, что в самое ближайшее время число технически ценных кремнийорганических полимеров резко возрастет, а наше народное хозяйство получит новые ценные материалы на их основе. Но наука движется дальше, и уже сейчас в лабораториях синтезируют полимеры, у которых цепи молекул построены не только из атомов кремния и кислорода, но содержат также атомы и других элементов — алюминия, титана, магния, олова, хрома, бора, что сближает их с силикатами. Эти полимеры позволяют уменьшить различие в свойствах, существующее пока между органическими полимерами и неорганическими силикатными веществами. Надо более решительно вторгаться в эту мало изученную область между органической и неорганической химией. В этой области можно найти новые вещества, обладающие свойствами, которые нельзя создать синтезом органических полимеров или чисто неорганических веществ.

Ниже будут рассмотрены особенности структуры кремнийорганических полимеров, их свойства и применение в различных областях техники и быта.

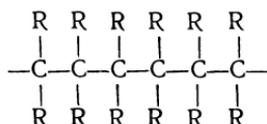
СТРУКТУРА ПОЛИОРГАНОСИЛОКСАНОВ И ИХ СВОЙСТВА

Область кремнийорганических высокополимеров — полиорганосилоксанов — является сравнительно молодой отраслью химии полимеров, насчитывающей немногим более 20 лет. Правда, мономерные кремнийорганические соединения, молекулы которых наряду с другими элементами содержат связанные между собой углерод и кремний, известны давно: впервые они были синтезированы в конце первой половины XIX в. Однако практического значения эти соединения не имели. И только в конце 30-х годов нашего столетия, когда советскими учеными впервые были найдены пути получения технически ценных полимерных кремнийорганических продуктов, эта новая отрасль химии начала развиваться очень бурно. Начало промышленного производства кремнийорганических соединений относится к 1944 г. Во всем мире в 1947 г. было изготовлено только около 600 т кремнийорганических продуктов. Через десять лет мировое производство всех кремнийорганических соединений составляло уже более 50 тыс. т. В последующие годы оно продолжает развиваться исключительно быстро.

Такой быстрый рост производства объясняется специфичностью свойств кремнийорганических полимеров — полиорганосилоксанов — выгодно отличающих их от известных органических полимеров и неорганических веществ. К числу таких свойств, типичных для всех полиорганосилоксанов, следует отнести высокую устойчивость к теплу и холоду, действию света и воды, действию электрического поля и короны. Эти свойства определяются химическим составом и строением полиорганосилоксанов. Чтобы

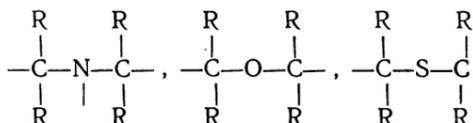
лучше понять причину проявления некоторых свойств кремнийорганических полимеров, следует рассмотреть строение полимерных молекул полиорганосилоксанов и их отличие от строения органических и неорганических полимеров.

Органические полимеры имеют различное строение цепей молекул, но все это разнообразие может быть сведено к нескольким принципиальным типам. В одном из основных типов основа, скелет молекулы представляет непрерывную цепь связанных друг с другом углеродных атомов, обрамленную органическими радикалами, атомами или группами атомов, компенсирующими сводные связи атомов углерода. Выражаясь химическим языком структура таких цепей может быть представлена следующим образом:



В качестве радикала (R) в этой схеме могут быть водород, хлор, бром, фтор, кислород, а также группы OH, NH₂, CH₃, C₂H₅, C₆H₅ и т. д. По такому принципу построены, например, цепи молекул синтетического и натурального каучука, а также таких полимеров, как полистирол, полихлорвинил, полиэтилен, полиметилметакрилат (органическое стекло) и ряда других.

В другом типе строения органических полимеров углеродная цепь молекул содержит периодические включения таких элементов, как азот, кислород, сера и др. В этом случае схема цепей молекул может быть представлена следующим образом:



и т. д. Так построены молекулы высокомолекулярных веществ, составляющих тело живых организмов, а также синтетические полимерные волокна (капрон, найлон и др.), полиэфирные и полиамидные смолы и т. д.

Органические полимеры могут быть твердыми и хруп-

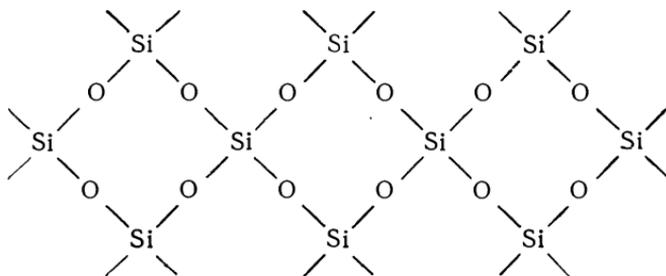
кими или гибкими и эластичными; они могут размягчаться при повышенной температуре или сохранять жесткость даже при нагревании. Все эти свойства можно получить у полимеров изменением структуры цепей молекул, величины молекул и их химического состава.

Однако устойчивость к действию тепла — высокой температуры — ограничена у органических полимеров. Органические полимеры только кратковременно могут выдерживать высокие температуры, а длительно они могут работать при температуре не выше 130° , и только некоторые полимеры допускают длительный нагрев при температуре 150° . Повысить тепловую устойчивость органических полимеров — задача весьма сложная, так как сама основа, т. е. цепи полимерных молекул, как было показано выше, состоит из углеродных атомов или из углеродных и других атомов, которые при длительном действии кислорода воздуха окисляются в газообразные вещества, например окись углерода, углекислый газ и т. д. Окисление цепей молекул с образованием газообразных продуктов сопровождается разрушением больших молекул, распадом их на малые газообразные молекулы, что приводит к разрушению полимерного вещества. Такие процессы, т. е. распад веществ, обычно называют деструктивными процессами. Деструктивные процессы очень сильно зависят от температуры, и, как правило, скорость распада полимера увеличивается с повышением температуры. Установлено, что с повышением температуры на 10° срок «жизни» полимера уменьшается приблизительно наполовину. Так как деструктивные процессы протекают постепенно, они сопровождаются потерей полимерами ценных технических качеств, что наступает очень часто задолго до того как полимер полностью разрушился. Все полимерные вещества на практике всегда работают в окружении воздуха, поэтому деструктивные окислительные процессы устранить очень трудно или даже совсем невозможно.

Вопросы тепловой устойчивости полимеров имеют особо важное значение во многих областях техники. Возьмем, например, современную авиацию, энергетику, машиностроение, ракетную технику, где термостабильность полимерного вещества является часто решающим фактором возможности его использования в качестве материала для изготовления конструктивных деталей, элект-

троизолирующего материала в электромашинках, аппаратах, радиоустройствах или смазочных и гидравлических жидкостей в различных агрегатах.

В противоположность органическим полимерам, такие неорганические вещества, как кварц, асбест, слюда, каолин, различные силикатные материалы и другие, исключительно легко переносят воздействие тепла. Они длительно работают при температурах, при которых органические полимеры очень быстро разлагаются. Кварц, силикаты могут длительно работать при температуре 1000° и выше. Такая тепловая устойчивость неорганических веществ связана с их составом и структурой полимерных молекул. Например, молекулы кварца построены из атомов кремния и кислорода, а силикаты состоят из молекул, в состав которых входят, кроме атомов кремния и кислорода (силоксанная связь), атомы алюминия, магния и других металлов. При этом атомы металла всеми валентностями связаны с кислородом. Например, молекула кварцевого песка (двуокись кремния) имеет такое строение:

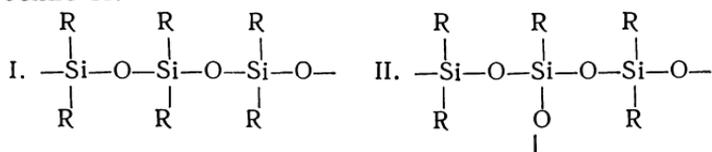


Молекулы такого строения образуют жесткую структуру, определяющую твердость и прочность полимеров, отсутствие в них эластичности, присущей органическим полимерам. Вместе с тем в этой молекуле нет элементов, которые могли бы под действием кислорода воздуха окисляться до газообразных веществ и тем произвести разрушение (распад) вещества. Поэтому они характеризуются высокой тепловой устойчивостью, значительно превышающей устойчивость органических полимеров. Структура полимерных молекул определяет устойчивость неорганических полимеров к термической деструкции. Кварц, например, плавится при температуре около 1800° , при нагревании ниже температуры плавления он не разру-

шается. Аналогично ведут себя и другие неорганические вещества, о которых говорилось выше.

Молекулы неорганических полимеров имеют пространственное строение, отсюда — высокая хрупкость неорганических веществ, высокая температура плавления и нерастворимость в растворителях. Это является большим препятствием для использования неорганических полимеров, так как полимер должен обладать способностью легко перерабатываться в изделия, а полученный материал не быть хрупким. Поэтому неорганические полимеры, давно известные практике, не могли помешать широкому распространению органических полимеров в различных отраслях народного хозяйства. Они применяются, как правило, в сочетании с органическими полимерами: кварцевый песок, слюда, асбест, каолин и другие — в качестве наполнителей пластмасс, слюдяные пластины, склеенные между собой смолами, — для электрической изоляции и т. д.

Кремнийорганические полимеры состоят из молекул, которые сочетают в себе частично структуру полимерных неорганических и органических молекул. Основу их молекул составляет силоксанный скелет — цепь чередующихся атомов кремния и кислорода. Другие связи кремния компенсированы органическими радикалами или группами атомов. Например, молекулы кремнийорганических каучуков и жидкостей имеют строение I, а молекулы смол — строение II:



где R — группа CH_3 , C_2H_5 (алкильная), C_6H_5 (арильная), H, OH (гидроксильная), OC_2H_5 (этоксильная) и т. д. Молекулы полиорганосилоксанов могут иметь не только линейную, но и разветвленную структуру, когда часть или все атомы кремния связаны не с двумя, а с тремя кислородными атомами (структура II). Наличие силоксанных связей роднит эти полимеры с кварцем — неорганическим полимером. Но если у последнего каждый атом кремния связан с четырьмя атомами кислорода, образуя жесткую пространственную структуру, то в кремнийорганических полимерах атом кремния связан только с двумя или тремя

атомами кислорода, а другие его связи замещены органическими группами. Следовательно, кремнийорганические полимеры — полиорганосилоксаны — имеют неорганические цепи молекул, обрамленные органическими группами. Таким образом, по структуре молекул кремнийорганические полимеры благодаря наличию в них органических и неорганических элементов занимают промежуточное положение между миром органической и неорганической природы.

Со спецификой структуры связаны и необычные свойства полиорганосилоксанов, сочетающих высокую теплоустойчивость, характерную для кварца, и эластичность, присущую органическим полимерам. В кремнийорганических полимерных соединениях термическая устойчивость силоксанной связи значительно ниже, чем у кварца и силикатов. Она уменьшается с увеличением числа органических радикалов, связанных с атомом кремния, а также с увеличением длины органического члена. Термическая устойчивость зависит также от структуры цепей молекул. Структура и состав полимерных молекул полиорганосилоксанов обуславливает также наряду с термостабильностью и другие высокие качества. Например, высокая светостойкость полиорганосилоксанов объясняется тем, что разрушение полимеров при действии света связано с процессами деструкции цепей молекул, а у полиорганосилоксанов неорганические цепи молекул, состоящие из кремния и кислорода, не чувствительны к действию света, вследствие чего эти полимеры легко переносят длительное действие солнечного света без заметного разрушения. Устойчивость к действию высоких электрических полей у полиорганосилоксанов очень большая. Эти полимеры устойчивы к действию электрического поля, почти так же, как слюда и кварц. Это связано с тем, что полимерные цепи молекул полиорганосилоксанов при действии электрического поля не разрушаются, а часть органических радикалов замещается на кислород; следовательно, полимерная молекула обогащается кислородом за счет уменьшения углерода. Таким образом, не происходит обогащения полимера углеродом, который является причиной появления проводящих электрических мостиков. У органических полимеров под действием высоких электрических полей, особенно в условиях образования короны, как

правило, происходит обогащение углеродом и образование мостиков из угля, проводящих электрический ток.

Высокая водостойкость и влагостойкость полиорганосилоксанов связана с тем, что кремнийкислородные цепи молекул обрамлены органическими радикалами, которые не содержат кислород, а поэтому не смачиваются водой и хорошо отталкивают молекулы воды. Это свойство позволило использовать некоторые полиорганосилоксаны в качестве веществ, придающих другим материалам способность не смачиваться водой. Полиорганосилоксаны не содержат химически активных групп, которые могли бы действовать на металлы. Эти свойства характерны для всех представителей данного класса кремнийорганических соединений.

Одно из важнейших качеств полиорганосилоксанов — стабильность их свойств в широком интервале температур как положительных, так и отрицательных. Вот примеры, которые дают конкретное представление об этом важнейшем свойстве кремнийорганических полимеров. Стекло-текстолиты — пластмассы на основе стеклянной ткани и полиорганосилоксанов — могут непрерывно в течение длительного времени работать при температуре 180—200° и выдерживать кратковременный нагрев до 350°. Пигментированные алюминиевой пудрой лаки для окраски дымовых труб, нагревателей, реактивных двигателей и т. п. устойчивы при температурах до 550° и могут продолжительное время выдерживать температуру 300°. Полиорганосилоксановая резина устойчива к температуре 180° и к периодическому действию температуры 270° (при работе в условиях, ограничивающих доступ кислорода воздуха, эти пределы могут быть повышены на 50°). Кроме того, резина сохраняет эластичность при действии отрицательных температур вплоть до —70°. Кремнийорганические масла могут быть получены с температурой замерзания —130° и даже ниже.

Органические полимеры не так стойки к действию холода, при котором нарастает жесткость эластичных материалов, растрескиваются твердые, значительно загустевают жидкости. Например, эластичный при обычных условиях поливинилхлорид (обычно его называют полихлорвинилом) при температуре ниже 0° становится жестким и хрупким, только специальными пластификаторами удает-

ся несколько повысить его морозоустойчивость. Изучение кремнийорганических полимеров показало, что их устойчивость к действию низких температур объясняется слабым взаимодействием между цепями молекул.

Жидкие кремнийорганические полимеры мало меняют свою вязкость с понижением температуры. Так, например,

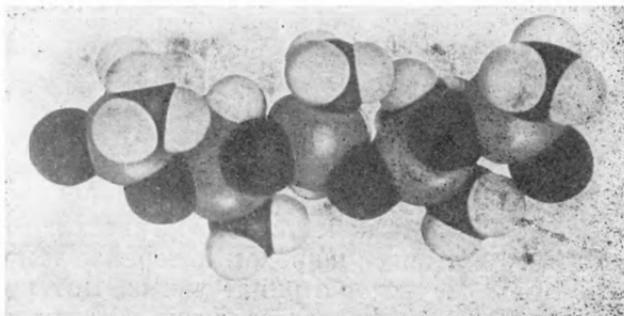


Рис. 1. Структурная модель участка цепи полимерной молекулы полидиметилсилоксанового каучука

известно, что изменение вязкости при понижении температуры у жидких полиорганосилоксанов в 50 раз меньше, чем у органических нефтяных масел с такой же температурой кипения, и сжимаются они на 14%, в то время как органические жидкости — на 6—7%. Аналогичные закономерности наблюдаются и в области повышенных температур.

Высокий коэффициент сжатия и малая зависимость вязкости от температуры полиорганосилоксанов объясняются не только слабым взаимодействием между цепями молекул, но и спиралеобразной структурой этих цепей, установленной при исследовании сжимаемости тончайших пленок эластомеров, соизмеримых с толщиной молекулы. Структура участка линейной цепи молекулы полидиметилсилоксанового каучука представлена на рис. 1. Из рисунка хорошо видно, что такая полимерная цепь благодаря большому объему атома кремния (по сравнению с атомами кислорода и углерода) является более гибкой, поэтому она легко может принимать спиралеобразное строение. При охлаждении спиралеобразные молекулы сжимаются,

а при повышении температуры выпрямляются; при этом длина молекул соответственно уменьшается или увеличивается, что частично компенсирует изменение вязкости полимеров, вызванное понижением температуры и, следовательно, стабилизирует в известной степени вязкость полиорганосилоксанов. При сжатии кремнийорганических жидкостей их молекулы вследствие спиралеобразного строения изменяют свои размеры, стремясь занять меньший объем.

Благодаря спиральной форме цепей молекул кремнийорганические эластомеры характеризуются более стабильной эластичностью при изменении температуры, чем органические. Например, модуль упругости, характеризующий эластичность, у кремнийорганического каучука (полидиметилсилоксанового эластомера) в интервале температур от 0 до -80° изменяется в 1,8 раза, в то время как у натурального каучука в интервале температур от $+25$ до -64° изменяется в 100 раз.

Органические смолы, облагоустроенные полиорганосилоксанами, имеют повышенную теплостойкость и стабильность электрических свойств. Такие композиции находят широкое применение в электрической изоляции. Например, совмещением полиорганосилоксановых смол с органическими полиэфирными смолами получают теплостойкие погодоустойчивые эмали, пригодные для работы при температурах до 250° .

В основе получения полиорганосилоксанов лежат главным образом мономерные кремнийорганические соединения двух классов: так называемые органохлорсиланы и органоэтоксисиланы. Они представляют собой соединения, молекулы которых содержат один атом кремния, с которым связаны 1—3 органических радикала, а оставшиеся валентности кремния компенсированы функциональными группами, т. е. реакционноспособными группами, по линии которых проходят химические преобразования этих соединений: у первого класса соединений это атом хлора, а у второго — этоксиальная группа.

Органохлорсиланы — это жидкости с острым запахом, дымящие на воздухе. Органоэтоксисиланы — также жидкости, на воздухе не дымят, но, как и первые, легко вступают во взаимодействие с водой и даже с влагой воздуха, переходя при этом в полимерные продукты, жидкие или

твердые в зависимости от числа функциональных групп, со сравнительно низким молекулярным весом. Самостоятельного значения для технических целей кремнийорганические мономеры не имеют.

Органохлорсиланы получают либо действием органических соединений магния, цинка или лития на четыреххлористый кремний, либо непосредственным действием хлорсодержащих органических соединений на металлический кремний в присутствии меди и других металлов (которые являются катализаторами) при температуре 280—500°. Например, действием хлорметила на кремний в указанных условиях получают диметилдихлорсилан — исходный продукт для изготовления кремнийорганического каучука, смол и жидкостей.

Для получения полиорганосилоксанов из мономерных соединений последние подвергают гидролизу, т. е. обрабатывают водой. При гидролизе получают полимерные соединения обычно невысокой степени полимеризации. Из этих полимеров только кремнийорганические жидкости находят непосредственное техническое использование. Для получения высокополимерных смол и каучуков такие промежуточные продукты подвергают дальнейшей конденсации (термической или каталитической, т. е. с применением катализаторов). В ряде случаев проводят конденсацию совместно с органическими полиэфирами, которые повышают клеящую способность получаемых смол, эластичность и другие ценные свойства.

Несмотря на то, что в настоящее время химикам известно много различных кремнийорганических мономеров, для получения полимеров, имеющих промышленное применение, их используется сравнительно мало — около 20. Тем не менее это позволяет получать многочисленную группу полимерных соединений, так как, изменяя состав и число органических радикалов у атома кремния, их сочетание, регулируя длину цепи полимерных молекул проведением процессов в соответствующих условиях гидролиза и конденсации, а также сочетая кремнийорганические полимеры с органическими, можно чрезвычайно широко изменять свойства получающихся соединений.

В настоящее время отечественная промышленность выпускает более 50 кремнийорганических полимеров в виде жидкостей, каучуков, смол, лаков.

КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ ЖИДКИЕ ПОЛИМЕРЫ

Кремнийорганические жидкие полимеры, широко распространенные в самых различных областях современной техники,— это обычно полимеры с невысоким молекулярным весом. Исходными продуктами для их получения служат смеси кремнийорганических мономеров с одной и двумя функциональными группами. В этом случае получают продукты главным образом с линейными и частично с циклическими цепями молекул. Смесь мономеров может содержать также некоторое количество соединений с тремя функциональными группами, которые обеспечивают получение соединений с разветвленными цепями молекул.

Кремнийорганические жидкие полимеры — это полидиметилсилоксановые, полидиэтилсилоксановые, полиметилфенилсилоксановые и полиэтилфенилсилоксановые жидкости. В зависимости от соотношения одно- и двухфункциональных соединений в смеси исходных мономеров, а также качественного состава органических радикалов, связанных с атомами кремния, получают жидкости с широким диапазоном таких свойств, как вязкость (от значений, близких к вязкости воды, до нескольких тысяч пуаз при комнатной температуре), молекулярный вес (от 160 до 25000) и т. д.

Вязкости полидиметилсилоксановых жидкостей и их молекулярные веса приведены в табл. 1.

Температура кипения кремнийорганических жидких полимеров различная (начиная со 100° при нормальном давлении и до 450° при давлении 1 мм рт. ст.).

Ценным свойством кремнийорганических жидкостей является слабая зависимость вязкости от температуры.

Зависимость вязкости полидиметилсилоксановой жидкости от температуры и для сравнения те же данные для нефтяного масла приведены в табл. 2.

Благодаря хорошему сохранению вязкости при изменении температуры полидиметилсилоксановая жидкость

Таблица 1

Вязкость, сантистоксы	Молекулярный вес
50	3700
100	6700
350	11300
500	19000
1000	26400

Таблица 2

Температура, °С	Вязкость, сантистоксы	
	полидиметилсилоксановая жидкость	нефтяное масло
105	40	10,8
50	100	105
0	350	11500
-18	600	22100
-38	1570	—

все чаще и чаще стала использоваться в гидравлических системах самолета, для приборов тормозящих механизмов и т. д.

Для кремнийорганических жидкостей типична низкая температура замерзания, химическая инертность к металлам, сплавам, пластмассам, многим органическим смолам и каучукам даже при нагревании до 150°, повышенная по сравнению с органическими жидкостями сжимаемость (до 14%), высокие диэлектрические свойства. В присутствии кислорода воздуха при температуре до 200° жидкости не изменяют цвета. В закрытом или эвакуированном пространстве они не изменяются и при значительно более высоких температурах. Добавление ингибиторов (соединений, препятствующих окислению) позволяет достигнуть такой же устойчивости жидкостей и в присутствии кислорода воздуха. Они растворяются во многих ароматических и хлорированных углеводородах, но не смешиваются с большинством органических полимеров.

Горючесть кремнийорганических жидкостей значительно ниже, чем органических соединений; конечными продуктами сгорания являются углекислый газ, вода и двуокись кремния в виде мелкого порошка.

Полиорганосилоксановые жидкости не подвержены действию разбавленных кислот и щелочей и вступают во

взаимодействие только с концентрированными растворами.

Физиологические исследования, проведенные на животных, показали, что полидиметилсилоксановые жидкости не действуют раздражающе на кожу. Подопытное животное не умирает, если добавлено в пищу жидкостей до 2% к весу его тела. Так как жидкости имеют при комнатной температуре весьма незначительное давление паров, раздражение глаз может произойти только в случае, если жидкость будет занесена в глаз непосредственно рукой. При этом раздражение можно сравнить с действием на глаза резкого ветра, продолжается оно несколько часов и исчезает после ночного сна.

Как уже отмечалось, характерная для полиорганосилоксановых жидкостей малая зависимость вязкости от температуры имеет интересную особенность: при положительной температуре эта зависимость больше для жидкостей с низкой вязкостью и меньше для жидкостей с высокой вязкостью. При отрицательных температурах наблюдается обратное явление.

Благодаря комплексу ценных технических свойств кремнийорганические полимерные жидкости находят широкое применение в самых различных областях техники и в быту. Ниже будут описаны наиболее важные применения жидких полиорганосилоксанов в различных областях техники и народного хозяйства.

Гидрофобизирующие жидкости

Одно из важнейших свойств кремнийорганических соединений — это их гидрофобность, т. е. водоотталкивающая способность. Будучи гидрофобными, кремнийорганические жидкости придают гидрофобность и тем материалам, которые ими обработаны.

Гидрофобизацию различных органических и неорганических материалов кремнийорганическими соединениями можно осуществлять двумя путями: обрабатывая их мономерными кремнийорганическими соединениями или полимерными жидкостями. Механизм гидрофобизирующего действия кремнийорганических мономеров состоит в том, что при взаимодействии их с влагой, находящейся на поверхности материала, образуется полимер в виде тон-

чайших пленок, не смачиваемых водой. Такая пленка прочно удерживается на поверхности материала и мешает воде растекаться.

Для гидрофобизации пригодны многие кремнийорганические мономерные соединения, однако необходимо учитывать их влияние в процессе обработки на различные свойства материалов, следить, чтобы свойства материала не ухудшались. Для гидрофобизации керамических, стеклянных и фарфоровых изделий можно использовать соединения, содержащие активный атом хлора, например диметилдихлорсилан, метилтрихлорсилан, этилтрихлорсилан и др. Эти жидкости обеспечивают хорошую гидрофобизацию керамических материалов. Керамические детали, широко применяемые в качестве панельного материала в радиоаппаратуре, после увлажнения резко снижают электрическое сопротивление, которое обычно мало зависит от качества керамического материала, так как последний хорошо смачивается водой, и определяется только сопротивлением выпавшей на поверхности детали пленки воды. Если такие панели держать в течение 15—20 мин. в парах диметилдихлорсилана или другого алкилхлорсилана, а затем несколько минут на воздухе и прогреть при 120° для удаления образовавшегося при этом хлористого водорода, то электрическое сопротивление увлажненного керамического материала будет в 1000 раз и более выше, чем необработанного. При такой обработке на поверхности керамической детали в результате взаимодействия диметилдихлорсилана и поверхностной влаги, адсорбированной на поверхности керамической детали, образуется тончайшая пленка полидиметилсилоксана, которая изменяет поверхностные свойства керамической детали. Поверхность керамической детали приобретает гидрофобные свойства полидиметилсилоксана и в результате действия воды или паров воды перестает смачиваться водой, как раньше. Таким путем можно легко повысить влагостойкость фарфора, стекла и других керамических материалов, применяемых в радиотехнике, и резко улучшить работу таких деталей в аппаратуре при повышенной влажности. Через смотровые стекла самолетов и автомобилей, покрытые тонким слоем водоотталкивающей прозрачной кремнийорганической жидкости или лака, будет хорошо видно во время любого дождя,

необходимость «дворников» отпадает. Во время дождя перед глазами не будет мелькать «дворник», капли не смогут растекаться по стеклу, они будут сметаться воздушным потоком.

Недостатком указанных выше мономерных кремнийорганических соединений как гидрофобизаторов является то, что при обработке ими материалов выделяется хлористый водород. Это не дает возможности обрабатывать ткани, бумагу, кожу и другие материалы, на которые хлористый водород действует разрушающе.

Поэтому значительный интерес для гидрофобизации представляют другие кремнийорганические соединения, содержащие в составе молекул аминогруппы или водород. При нанесении этих соединений на материал выделяется аммиак или водород, присутствие которых не ухудшает качества материала. Такими соединениями обрабатывают ткани, шерсть, бумагу и целлюлозные материалы.

Материалы, предназначенные для гидрофобизации, можно обрабатывать парами указанных соединений, а также погружать в растворы в органических растворителях.

Из кремнийорганических полимерных жидкостей, предназначенных для гидрофобизации, лучше всего с точки зрения закрепления полимера на поверхности материала ведет себя жидкость, известная под названием ГКЖ, применяемая, как правило, в виде водной эмульсии (концентрации 2—4 %).

В отличие от обычных кремнийорганических жидкостей, ее молекулы наряду с органическими радикалами содержат атомы водорода, связанные с атомами кремния.

Связи кремния с водородом при окислении кислородом образуют реакционноспособные группировки, обеспечивающие относительную легкость закрепления полимера на поверхности материала.

Для высококачественной гидрофобизации требуется сравнительно небольшой расход кремнийорганических соединений: для волокнистых материалов, например, — около 1 % от веса материала. При этом материалы увеличивают свой вес незначительно (0,04—0,14 %).

Ткани, обработанные кремнийорганическими соединениями, приобретают способность не смачиваться водой.

Из таких тканей может быть изготовлена непромокаемая одежда. Например, сукно, обработанное кремнийорганическими соединениями, выдерживает непрерывное дождевание в течение 18 часов, тогда как необработанное — всего лишь 10 минут. Плащ или шинель, сшитые из обработанного кремнийорганическими жидкостями сукна, не промокнут в любой дождь в течение длительного времени. При этом исключительно важно, что гидрофобизация не ухудшает воздухопроницаемости тканей. Гидрофобная

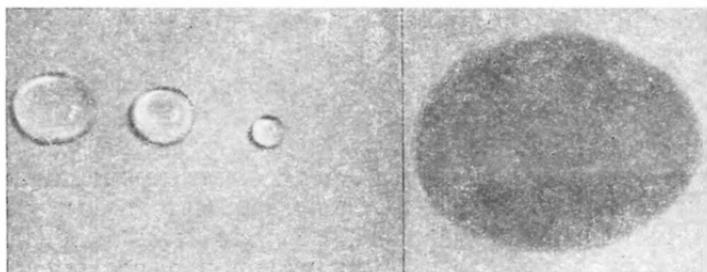


Рис. 2. Капли воды на бумаге, обработанной кремнийорганическим жидким полимером (слева) и необработанной (справа)

способность тканей сохраняется даже после десяти химических чисток.

Обработка бумажного или шерстяного волокна кремнийорганическими жидкостями не только придает им способность не смачиваться водой, но и улучшает ткань (делает ее мягче, уменьшает снашиваемость, предотвращает появление блеска при носке и т. д.). Внешне такая ткань ничем не отличается от необработанной. Обычно бумага легко пропускает воду, бумага, обработанная кремнийорганическими соединениями, не впитывает воду (см. рис. 2).

Обработанная кремнийорганическими соединениями кожа задерживает влагу в 10—20 раз дольше, чем необработанная. При этом сохраняется ее воздухопроницаемость, а эластичность при низкой температуре улучшается.

Гидрофобизацию применяют также для спортивного инвентаря, рыболовного оборудования. Из стеклоткани,

гидрофобизированной кремнийорганическими жидкостями, изготавливают поплавки, спасательные круги и т. п.

Пористые стеклянные материалы после обработки кремнийорганическими жидкостями приобретают гидрофобность и могут использоваться, например, для отделения воды от тока проходящего газа.

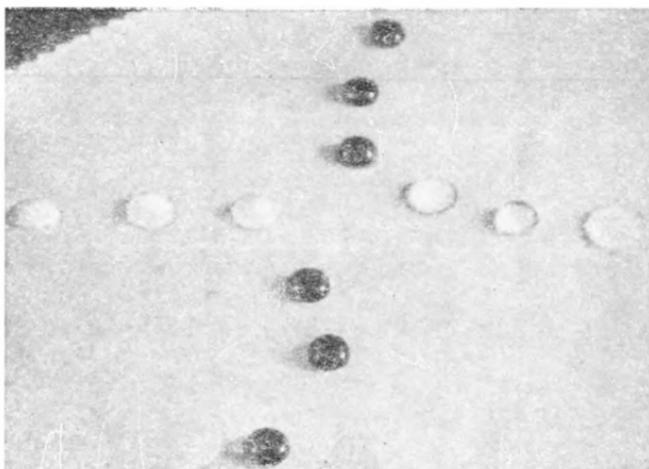


Рис. 3. Капля воды на стеклянной ткани, обработанной кремнийорганическим жидким полимером

Обработанные жидкостями стеклянные пробирки и другая аппаратура значительно улучшают условия работы при переливании крови.

На рис. 3 показаны капли воды на поверхности стеклянной ткани, обработанной кремнийорганическим жидким полимером. Такие ткани не впитывают воду.

Гидрофобизация фарфоровых изоляторов резко повышает их устойчивость к перекрытиям по поверхности во время дождя или при повышенной влажности воздуха, когда возможна конденсация влаги.

Гидрофобизация широко применяется в строительстве. Введение 0,02% водной эмульсии гидрофобизирующей кремнийорганической жидкости в песчано-волоknистый

шифер вдвое снижает его водопоглощаемость и увеличивает морозостойкость. Кремнийорганические полимеры, добавленные в цемент, придают водостойкость кирпичной кладке. Специальные полиорганосилоксаны наносятся на поверхность готовых строительных конструкций в виде 5%-ного раствора, который проникает на глубину 3—6 мм

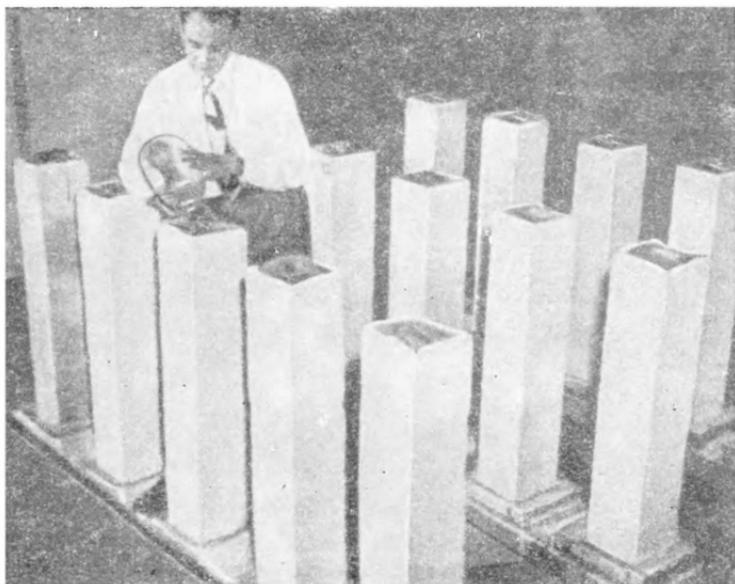


Рис. 4. Обработанные кремнийорганическими жидкостями цементные полые бруски не пропускают налитую в них воду. Слева на рисунке брусок, не обработанный кремнийорганическими жидкостями, на нем видны пятна просочившейся через стенки воды

и после высыхания образует прочную гидрофобную поверхность, сохраняющуюся в течение 5—10 лет. Так можно обрабатывать кирпичные трубы, различные художественные изделия из камня, архитектурные детали и т. п., повышая их атмосферостойкость. Подобная обработка устраняет протравливание, защищает швы, заполненные раствором, препятствует растрескиванию, вызываемому неоднократным увлажнением и замораживанием,

Смазки, работающие в широком диапазоне температур

Наверное, каждый знает, как трудно завести двигатель автомобиля зимой. Чтобы не разрядить аккумулятор, водитель пытается запустить двигатель рукояткой. Однако при 20-градусном морозе это сделать очень сложно. Тогда водитель заливает в машину горячую воду, разводит под двигателем костер, греет картер паяльной лампой и т. д. Очень часто в холодную погоду, чтобы двигатель не остывал, его время от времени заводят на стоянке. В результате расходуется лишний бензин, понапрасну изнашивается двигатель. Почему двигатель так капризен? Одной из причин является большая чувствительность масла, применяемого в двигателе для смазки различных его частей, к изменению температуры. Зимой при низкой температуре вязкость масла резко увеличивается, в результате чего масло как бы склеивает все детали, и двигатель трудно завести. При температуре -40° большинство масел, получаемых из нефти, замерзает. Эти-то масла широко используются во всех автомобильных двигателях. Не только в автомобильных, но и во всех современных двигателях, включая авиационные, а также в приборах различного назначения при низких температурах работа с ними представляет большие трудности. В приборах управления самолетов, ракет, в различных специальных двигателях бороться с этими недостатками нефтяных масел еще сложнее, чем это было показано на примере автомобильного двигателя. Поэтому очень часто конструкторам таких двигателей и приборов приходится предусматривать предварительный нагрев двигателя или прибора, чтобы разогреть масло и понизить его вязкость и этим облегчить запуск двигателя или обеспечить работу прибора.

У кремнийорганических жидких полимеров, если их вязкость одинакова с вязкостью нефтяного масла при комнатной температуре, температура замерзания на $40-45^{\circ}$ ниже, чем у нефтяных масел. Вязкость у них значительно меньше, чем у нефтяных масел, увеличивается с понижением температуры, а точка замерзания лежит ниже температуры -80° . Не боятся они и высоких температур и легко могут работать при температурах на $40-50^{\circ}$ выше, чем нефтяные масла.

Применение кремнийорганических жидких полимеров в качестве смазочных веществ является наиболее широкой областью их использования. Меньшая смазывающая способность, чем у минеральных масел, наблюдается только при скольжении стали по стали. В других случаях (скольжение хрома или алюминия по бронзе) полидиметилсилоксановые жидкости не уступают минеральным маслам.

Существенные преимущества кремнийорганических смазок перед минеральными — высокая теплоустойчивость и малая зависимость вязкости от температуры в широком диапазоне температур.

Консистентные смазки получают, загущая жидкость чаще всего стеаратом лития и наполняя, например, сажей. Такие смазки могут работать при температуре от 160 до -50° , а при добавлении некоторых эфиров углеводородных кислот — при температуре до -70° .

Консистентные смазки широко применяются для подшипников валов, работающих при температуре выше 175° , а также для смазки шариковых и роликовых подшипников, эксплуатируемых в условиях высокой и низкой температуры. Например, шариковые подшипники с кремнийорганической смазкой допускают работу при давлении 7500 кг/см^2 , при использовании в качестве смазки органического полиэфира — только при давлении не выше 1900 кг/см^2 , а при использовании нефтяного масла — при давлении не выше 900 кг/см^2 . Устойчивость этих веществ к окислению обеспечивает возможность постоянной смазки при нормальной температуре. При этом кремнийорганические смазки при одинаковых условиях эксплуатации оказываются в 10 раз более долговечными, чем органические или минеральные.

Стабильность свойств при пониженных температурах позволяет использовать кремнийорганические жидкости в качестве смазочного материала для моторов, используемых при низких температурах, реле времени, счетчиков и других приборов, у которых важное значение имеет стабильность пусковых характеристик в широком интервале температур. Применяются такие смазки также в текстильных сушилках, печных конвейерах, машинах для выдувания стекла, волоочильных машинах и другом оборудовании, работающем при повышенных температурах.

Как уже отмечалось, кремнийорганические жидкости не разлагают резину и могут служить в качестве смазывающего и предохраняющего вещества для резиновых частей автомобиля. Их с успехом используют также для смазки проводов с резиновой изоляцией при протаскивании их в свинцовую оболочку кабеля или изоляционные трубки. Инертность полиорганосилоксановых жидкостей дает возможность применять их для смазки поршней и клапанов насосов, которые используют горячую воду, пар, кислоты и щелочи, а также многие коррозионные газы и имеют рабочую температуру до 250°.

Благодаря своей нелетучести, устойчивости к окислению, несмешиваемости с большинством органических полимеров кремнийорганические жидкости — превосходное средство для предотвращения прилипания различных материалов к форме во многих видах формовочных операций. Такие жидкости не разлагаются и не науглероживаются, когда их наносят на горячие формы, и таким образом упрощается уход за формой и улучшается поверхностная отделка. Для этой цели кремнийорганические жидкости берут в неразбавленном виде или в виде водорастворимых эмульсий или дисперсий. Низкое поверхностное натяжение этих веществ обуславливает их эффективность даже при таких низких концентрациях, как 0,25%.

Применение водных эмульсий кремнийорганических жидкостей для отставания резиновых изделий от прессформы при прессовании резко увеличивает производительность формы, сокращает на 90% брак и на 80% расходы по очистке прессформы. Смазка форм в хлебопечении обеспечивает возможность проведения 200 выпечек после каждой подмазки, что не только приводит к экономии продуктовых жиров, но также резко улучшает производительность труда и условия работы, так как выделение копоти и других продуктов разложения при этом полностью устраняется.

В области мetailического литья жидкости облегчают освобождение из форм цинковых и алюминиевых отливок, цинковых и серебряных слитков и медных болванок, вылитых в чугунные формы.

Смазка прессформы при изготовлении таких слоистых пластмасс, как гетинакс, текстолит, стеклотекстолит, не

только обеспечивает хорошее отделение материала от прессформы, но и повышает их устойчивость к разрушающему действию плесени (например, в тропических условиях), как это имеет место с органическими смазками.

Особенно важна смазка форм этими жидкостями при прессовании материалов на основе полистирольных, меламинных, фенольных, полиэфирных и эпоксидных смол и при отливе из них отливок.

При прессовании изделий из композиционных пластмасс введение в композицию 1—2% жидкости обеспечивает легкое отделение изделия, улучшает его поверхность и, кроме того, дает возможность прессформе работать без чистки в течение четырех месяцев. Таким же приемом устраняют прилипание каучука к валкам при перемешивании его с наполнителем; в этом случае в композицию добавляют 0,01—0,1% жидкости, при этом качество резины не ухудшается.

В пищевой промышленности кремнийорганические жидкости не дают пищевым продуктам налипать на стенки котлов и чанов, скапливаться в змеевиках и трубопроводах и т. п.

Влажные пищевые продукты не примерзают к полкам холодильников, обработанных полиорганосилоксановой жидкостью.

Подобным же образом может быть обработана стеклянная посуда, в которой хранятся липкие или мажущиеся продукты.

Гидравлические жидкости

Устойчивость к действию давлений, температурная стабильность вязкости, низкая температура застывания, отсутствие коррозионного действия на металлы и инертность к каучуку обеспечивают кремнийорганическим жидкостям широкое применение для передачи давления в самых разнообразных системах.

Типичным примером гидравлической системы является система выпуска шасси самолета. Насос нагнетает жидкость в цилиндр, в котором движется поршень, связанный с шасси. Аналогично действует тормозная система автомобиля. В этом случае усилие, прикладываемое к ры-

чагу тормоза, передается жидкостью на тормозные колодки.

Гидравлическая связь между датчиком и исполнительным механизмом используется в различных приборах, регистрирующих например давление топлива, смазки в авиационных и других двигателях. При этом стабильность вязкостной зависимости рабочей жидкости от температуры определяет степень точности работы приборов. Применение кремнийорганических жидкостей с низкой температурой застывания и практически стабильной вязкостью в широком диапазоне температур обеспечивает точность и надежность работы таких приборов, как в момент запуска холодного двигателя, так и в рабочем режиме, когда его температура резко возрастает.

Жидкости можно употреблять в чистом виде, а также в сочетании с минеральными маслами, в последнем случае с добавками соединений, устраняющих коррозию.

Испытания шестеренчатых насосов при рабочем давлении 210 атм показывают, что использование кремнийорганических жидкостей обеспечивает значительно меньший износ шестерен, чем при работе на минеральном масле.

Постоянство вязкости кремнийорганических жидкостей при низких и повышенных температурах обеспечивает стабильность характеристик оборудования как в момент пуска, так и после продолжительной работы, когда они значительно разогреваются. Особое значение это имеет для различных самолетных агрегатов, приборов, прицельных механизмов, реле времени, радиолокационных установок и т. п.

Незначительная вязкость кремнийорганических жидкостей при низких температурах дает возможность уменьшить сечение трубопроводов, что позволяет снизить общий вес гидравлической системы на 45% по сравнению с весом обычной системы, работающей на минеральном масле.

Кремнийорганические жидкости имеют серьезные преимущества перед органическими, когда используются как рабочие жидкости в диффузионных насосах; их высокая термическая стабильность позволяет работать при более высоких температурах и допускает соприкосновение в нагретом состоянии с воздухом.

Пеногасители

Во многих химико-технических процессах большое значение имеет уничтожение пены. От антивспенивателя требуется, чтобы он давал эффект при возможно меньшей концентрации.

Кремнийорганические жидкости характеризуются исключительно низкой величиной поверхностного натяжения, при этом оно очень мало зависит от вязкости жидкостей. Так, жидкости с вязкостью 0,65 сантистокса имеют поверхностное натяжение 15,9 *дин/см*, при 20 сантистоксах 20,5 *дин/см*. Дальнейшее повышение вязкости до 1000 сантистоксов увеличивает поверхностное натяжение до 21,1 *дин/см*. Наиболее высокополимерные жидкости, а следовательно, и наиболее вязкие имеют более низкое поверхностное натяжение, чем органические растворители, например бензол (28,9 *дин/см*), этиловый спирт (22,27 *дин/см*) или гликоль (47,7 *дин/см*).

Благодаря этому свойству, а также способности кремнийорганических жидкостей не смешиваться на поверхности раздела газа и жидкости в пене имеется возможность применять их как антивспениватели, или пеногасители. При этом достаточно совершенно ничтожного количества жидкости, чтобы предотвратить пенообразование. В водных средах это количество обычно меньше, чем в средах органических растворителей. Для органических жидкостей наилучшие результаты дает полидиметилсилоксан, для водных сред — кремнийорганические жидкости с органическими радикалами более высокого молекулярного веса.

В производстве пищевых продуктов, например сахара, или при изготовлении некоторых лекарственных веществ (пенициллина, стрептомицина и других антибиотиков) приходится выпаривать большие объемы жидкостей, чтобы выделить в чистом виде растворенные вещества. При выпаривании этих растворов образуется очень много пены, которая затрудняет нормальное ведение процесса, приводит к потере продуктов и заставляет увеличивать объем аппаратуры. Опыт показывает, что если к таким растворам добавить ничтожное количество (1 часть на 100 000 или миллион частей раствора) некоторых кремнийорганических жидкостей, то растворы при выпарива-

нии совершенно не образуют пены, что позволяет более экономично использовать оборудование и избежать потерь ценных продуктов.

Такие ничтожные добавки кремнийорганических жидкостей совершенно не сказываются на свойствах конечного продукта, но значительно облегчают технологию.

С этой же целью кремнийорганические жидкости применяются при варке жиров, изготовлении сгущенного молока, вина и других пищевых продуктов, а также ряда технических продуктов: латексов эластомеров, синтетического каучука, смазочных масел и т. п. Их используют в качестве антипенной присадки к маслу, работающему при высокой температуре в кривошипных коробках, и к смазочным продуктам в другом оборудовании.

Амортизационные и демпфирующие жидкости

Полиорганосилоксановые жидкости характеризуются значительной устойчивостью к действию сжимающих усилий, которая в сочетании с более высокой, чем у органических жидкостей, сжимаемостью позволяет использовать их в амортизаторах и демпферах. Демпфирующая способность кремнийорганических жидкостей при колебаниях температуры от -40 до $+70^{\circ}$ изменяется в три раза, тогда как для высоковязкого минерального масла — в 2500 раз.

Практически неизменная вязкость в пределах широкого диапазона температур делает кремнийорганические жидкости незаменимым демпфирующим средством при колебаниях, возникающих в стрелках измерительных приборов. Достаточно нанести ничтожное количество высоковязкой жидкости на подшипники стрелочной оси спидометров, амперметров, газовых счетчиков и других приборов, чтобы предотвратить дрожание стрелки и дать возможность снимать точные показания. При этом демпфирование эффективнее, чем применение всевозможных сложных механических приспособлений. Эти жидкости используются также для демпфирования реле максимального тока и токопрерывателей, пьезоэлектрических звукоснимателей граммофонов, фонографов и т. п.

В ударных демпферах жидкости обеспечивают в пределах широкого диапазона температур большую равномерность и постоянную мощность.

Кремнийорганические жидкости успешно используются как амортизирующие для самолетных шасси, автомобильных амортизаторов, штампов для листового металла, артиллерийских орудий и т. п. В этих случаях жидкости не только амортизируют толчки и удары, но и гасят возникающие при этом колебания, т. е. одновременно играют роль демпфирующих. Амортизация скручивающих вибраций в коленчатых валах двигателей достигается скольжением инерционной массы по пленке жидкости толщиной 0,2—0,5 мм.

Теплоносители

Высокая термоустойчивость кремнийорганических жидкостей делает возможным использовать их в качестве теплопередающей среды для нагрева сушильных термостатов, печей для термообработки и сушки различных материалов и другого оборудования. Применяемая для этих целей жидкость нелетуча, устойчива к длительной работе при температуре 350° (если нет контакта нагретой жидкости с воздухом).

Как известно, существующий на заводах паровой или масляный обогрев обеспечивает температуру сушильных устройств в первом случае 130—140°, во втором — 180—200°. Для достижения более высоких температур приходится прибегать к электрическому нагреву, что исключается во взрывоопасных и пожароопасных производствах, так как при электропитании возможно искрение. Обогрев кремнийорганическими жидкостями создает надежную, экономичную и в то же время эффективную систему.

Герметики

Некоторые кремнийорганические жидкости, обладающие малой летучестью, высокой термической стабильностью, хорошо зарекомендовали себя в качестве связующего для производства герметизирующих составов, способных работать в широком диапазоне температур от —60 до 250°. Составы на кремнийорганических жидких полимерах и минеральных наполнителях используются в авиасвечах зажигания, где требуется хорошая герметич-

ность системы при высоком давлении, и в широком диапазоне температур.

Герметизирующий состав обладает высокими электрическими свойствами, необходимыми для авиасвечей системы зажигания, и предохраняет систему от коронного разряда.

Жидкие полимеры в полировочных пастах

Инертность, несмешиваемость, нелетучесть и гидрофобность кремнийорганических жидкостей позволяют изготавливать на их основе мебельные и автомобильные политуры. Эти политуры придают блеск и образуют водонепроницаемую и нержавеющей поверхность.

Жидкости как диэлектрики

Применение полиорганосилоксановых жидкостей в качестве диэлектриков определяется, с одной стороны, их повышенной термостойкостью, позволяющей поднимать рабочую температуру электрооборудования до 180—200°, а с другой, — высокими диэлектрическими свойствами, мало изменяющимися с повышением температуры, влажности окружающей среды, а также в процессе длительной эксплуатации.

Величина диэлектрической проницаемости при частоте электрического поля 1000 гц полидиметилсилоксановых жидкостей в зависимости от величины молекулярного веса находится в пределах 2,0—2,8, причем с увеличением длины молекул возрастает, приближаясь к постоянной величине. В основном эти изменения происходят при увеличении числа атомов кремния в молекуле до 50, а дальнейшее увеличение до 300—400 атомов практически не влияет на величину диэлектрической проницаемости. При повышении температуры величина диэлектрической проницаемости жидкостей плавно снижается.

Значения диэлектрической проницаемости полидиэтилсилоксановых жидкостей лежат в пределах 2,6—2,9 при комнатной температуре (более высокие значения принадлежат жидкостям с большей вязкостью).

Удельное объемное электрическое сопротивление очищенных кремнийорганических жидкостей лежит на уровне 10^{15} ом·см и мало изменяется до температуры 200°.

Тангенс угла диэлектрических потерь, определяющий потери электрической мощности, рассеиваемой в диэлектрике в виде тепла, у кремнийорганических жидкостей, как и у всех малополярных соединений, находится на очень низком уровне (0,0002—0,0004 при комнатной температуре и 0,0008—0,001 при температуре 110°); при этом его величина мало зависит от изменения частоты электрического поля.

Электрическая прочность полидиметилсилоксановых жидкостей находится на уровне 10—12 кВ/мм при толщине пленки 0,25 мм и 20 кВ/мм при толщине пленки 2,5 мм.

Высокие диэлектрические свойства кремнийорганических жидкостей, мало меняющиеся при весьма значительных колебаниях частот и температуры, дают возможность использовать эти соединения как жидкие диэлектрики, ими пропитывают конденсаторы и небольшие трансформаторы, рассчитанные на максимальную надежность в широком диапазоне температур.

Успешному использованию жидкостей для данных целей способствует их инертность, высокая температура вспышки паров, устойчивость к науглероживанию под действием электрических разрядов.

Кремнийорганические жидкости в производстве красок

Кремнийорганические жидкие полимеры добавляют к краскам, придавая им необходимые свойства. Так, например, введение в краску кремнийорганической жидкости в количестве 0,3% предотвращает вспенивание краски в процессе окраски. Добавление такой же кремнийорганической жидкости в краску в количестве 0,1—0,2% улучшает розлив краски и придает гляцевитость окрашенной поверхности. Широко используются кремнийорганические жидкости в производстве красок в качестве антифлотационных веществ и антимиагчителей. Благоприятное действие кремнийорганических жидкостей на свойства красок следует безусловно объяснить их низким поверхностным натяжением. Малейшие количества кремнийорганических жидкостей, внесенные в краски, замедляют сушку. Принято считать, что при выпаривании растворителей кремнийорганическая жидкость проходит че-

рез слой краски и оказывает регулирующее действие на процесс сушки.

Жидкие полимеры в фармацевтической промышленности и косметике

Жидкие кремнийорганические полимеры термостабильны, они легко переносят длительный нагрев на воздухе при температуре 180°, при этом полимер не обугливается и не осмоляется. Температура воспламенения многих жидких полимеров выше 315°. Упругость паров, как правило, низкая и при комнатной температуре не превышает 10^{-7} мм рт. ст. Такие жидкие полимеры при нагревании в течение трех недель в стеклянном стакане при температуре 150° теряют 2—3%. Обладая почти полной нелетучестью, они употребляются для стерилизации различных инструментов в медицине. Можно подобрать жидкий полимер с такой вязкостью, чтобы после стерилизации он почти полностью стекал с инструмента, оставляя очень тонкую пленку, которая не дает ощущения жирности, как у нефтяных масел. Жидкие кремнийорганические полимеры с высокой температурой кипения не токсичны. Они быстрее, чем нефтяные масла, проникают в кожу, поэтому не оставляют на поверхности кожи ощущения жира. В противоположность сухому глицерину, они не сушат кожу и не горкнут. Рекомендуют жидкие кремнийорганические полимеры для защиты кожи от действия влаги и водяных брызг. В США препараты из кремнийорганических жидкостей применяются при уходе за новорожденными детьми. Из кремнийорганических жидкостей изготавливают кремы против загара, мази против ожогов. Способность кремнийорганических жидкостей не оставлять ощущения жира на коже особенно ценна при массаже. Эти жидкости нашли применение и как водостойкие препараты для шестимесячной завивки волос. После нанесения эмульсии волосы укладываются горячим стальным гребешком, и жидкость конденсируется на волосах, образуя гидрофобный слой. Уложенный таким образом «перманент» не боится воды и может сохраняться даже под проливным дождем.

Хорошая устойчивость кремнийорганических жидкостей даже к чистому кислороду при комнатной температуре

позволяет смазывать ими вентили кислородных приборов для искусственного дыхания, хирургические инструменты, шприцы. При этом кремнийорганические жидкости не стекают с инструмента при нагревании и не обугливаются. Чтобы получить тонкую пленку на инструменте, на его поверхности разбрызгивают раствор жидкости в метило-вом эфире. Некоторые кремнийорганические жидкости используются для бактериологических исследований в Арктике. Они выдерживают стерилизацию и не замерзают при арктических температурах. При перевязке ран повязки, пропитанные такими жидкостями, не теряют эластичности на морозе и легко отделяются от ран. Эта особенность основана на способности кремнийорганических жидкостей плохо удерживаться на других поверхностях. Они не только гидрофобны, но и «органофобны» и даже «олеофобны». Поверхности, обработанные кремнийорганическими жидкостями, хуже смачиваются нефтяными маслами, чем необработанные.

Кремнийорганические жидкости употребляются для зубных протезов. Такие протезы становятся водоустойчивыми и не смачиваются водой, а материал, из которого сделан протез, не выщелачивается слюной. На протезе не задерживаются остатки пищи, на слизистой оболочке нёба не появляется раздражения, характерного при протезах, приготовленных из пластмассы. Припитанная кремнийорганическими жидкостями бумага не пристает даже к клейким материалам. Ее можно употреблять как прокладку для прорезиненных клейких перевязочных средств.

Нами описаны только основные области применения кремнийорганических жидкостей. Возможности их использования безграничны. С развитием химии кремнийорганических полимеров и ростом их производства жидкости будут завоевывать все большее признание в самых различных областях техники и быта.

КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ ЭЛАСТОМЕРЫ И КАУЧУКИ НА ИХ ОСНОВЕ

Эластичность каучуков определяется линейной структурой цепей их молекул. Натуральный каучук, а также синтетические органические эластомеры построены из линейных (нитеобразных) молекул, скелет которых представляет собой цепь связанных углеродных атомов. Кремнийорганические эластомеры имеют аналогичное линейное строение, но скелет цепей их молекул состоит из чередующихся атомов кремния и кислорода и обрамлен органическими радикалами. В нормальном состоянии молекулы кремнийорганического эластомера спирально закручены. Такая структура цепей молекул кремнийорганических эластомеров определяет специфичность некоторых их свойств. Органические радикалы, входящие в состав молекул полиорганосилоксанов, также оказывают большое влияние на свойства эластомеров.

Кремнийорганические эластомеры устойчивы к действию положительных температур до 250° и отрицательных — до -90° . Полидиметилсилоксановый каучук сохраняет эластичность до температуры -65° , а каучук, содержащий в молекуле фенильную группу, — до -90° . Такая устойчивость к действию низких температур объясняется тем, что в спиральной молекуле связь кремния с кислородом экранирована органическими радикалами, расположенными по поверхности молекулы, что является причиной малых межмолекулярных сил и вытекающей отсюда внутримолекулярной подвижности цепей молекул. Спиральная структура обуславливает также гидрофобность эластомеров и малую зависимость механических свойств от температуры. При повышении температуры

спирали цепей молекул разворачиваются, молекулы удлиняются, что, с одной стороны, уменьшает падение вязкости полимера вследствие повышения температуры, а с другой, — освобождает часть связей кремния с кислородом от защиты органическими группами, благодаря чему увеличиваются силы взаимодействия между молекулами.

Высокая устойчивость полиорганосилоксановых эластомеров к действию окисления озоном и кислородом воздуха, а также ультрафиолетовым лучам объясняется тем, что органические группы находятся в силовом поле связи кремний — кислород, ослабляющей действие окислителя или лучевой энергии.

Для изготовления эластомеров кремнийорганические мономеры, содержащие только две функциональные группы, обрабатываются водой, взятой в избытке, а полученные продукты превращают действием нагрева или катализаторов в высокомолекулярные полимеры. Чтобы полимеры имели линейные цепи молекул высокого молекулярного веса, важно применять исходные продукты высокой степени чистоты. В настоящее время получают уже каучуки с очень высоким молекулярным весом. Относительно низкие механические свойства полиорганосилоксановых эластомеров объясняют главным образом недостаточной чистотой исходных мономеров, которые применялись для синтеза, и слабостью межмолекулярных сил взаимодействия у полиорганосилоксановых молекул. Межмолекулярные силы могут быть повышены при введении в молекулы полярных органических радикалов.

Для получения теплостойких резин или каучуков полиорганосилоксановые эластомеры подвергают обработке, которую можно сравнить с процессом вулканизации органических каучуков. Процесс этот сводится к «сшиванию» линейных молекул поперечными связями, что при малом их количестве повышает эластичность материала и его механические свойства. Вулканизация каучуков осуществляется обычно при помощи серы, которая реагирует с органическими полимерами в предельных точках, образуя мостики между линейными цепями.

Полиорганосилоксановые эластомеры также «вулканизируют» с целью образования поперечных связей между линейными цепями полимеров для придания им эластичности и механической прочности, но в этом случае про-

цесс носит совершенно иной характер, так как полиорганосилоксановые полимеры не содержат непредельных связей. Для создания поперечных связей между линейными цепями молекул у полиорганосилоксановых эластомеров применяют методы, которые приводят к частичному



Рис. 5. Кремнийорганический каучук сохраняет эластичность в камере холода при температуре -80°

окислению органических радикалов. В качестве «вулканизирующего» агента применяется, например, перекись бензоила.

Одновременно с «вулканизирующим» агентом в эластомеры добавляют различные наполнители (окись титана, окись цинка, окись кремния, карбид кремния, белую сажу, асбест и т. д.), которые повышают механические и придают другие необходимые свойства резинам. Смешивание указанных компонентов производят на вальцах по технологии, аналогичной технологии получения резиновых смесей на основе натурального или синтетичес-

кого каучука, но с некоторым отличием в температурном режиме.

Вальцованную массу раскатывают в листы, прессуют в формах или наносят шприцеванием на провода, где она полимеризуется в нерастворимый эластичный материал.

При нагревании на воздухе до температуры 300° полимеризованный полиорганосилоксановый эластомер или каучук, полученный на основе полидиметилсилоксанов, полиметилэтилсилоксанов и т. д., медленно окисляется. Натуральный и синтетические органические каучуки при этой температуре немедленно разрушаются. Нагревание в течение длительного времени при температуре 180° не снижает эластичности полиорганосилоксановых каучуков. Во многих случаях они удовлетворительно работают при температуре 220° . Кремнийорганические каучуки обладают исключительной устойчивостью к действию отрицательных температур, сохраняя гибкость и эластичность до -60° и даже ниже. Устойчивость против остаточных деформаций, т. е. способность возвращаться к своим первоначальным размерам после снятия нагрузки, они сохраняют в интервале температур от -60 до $+250^{\circ}$, в то время как все органические резины в указанном интервале становятся жесткими и хрупкими или пластичными.

Удельный вес полиорганосилоксановой резины $2,13 \text{ г/см}^3$ (при $+20^{\circ}$), удлинение при разрыве $100\text{—}600\%$, прочность на разрыв $35\text{—}45 \text{ кг/см}^2$, что меньше прочности органических резин, у которых она выше 130 кг/см^2 . В настоящее время созданы опытные образцы полиорганосилоксановых резин с прочностью на разрыв около 135 кг/см^2 . Новые исследования позволяют ожидать, что прочность кремнийорганической резины может быть приближена к прочности органических резин.

Полиорганосилоксановые каучуки среди всех известных эластомеров имеют наилучшую атмосферостойкость; они не чувствительны к окислению, влажности, ультрафиолетовому облучению и озону. Так, например, натуральный каучук под действием озона разрушается через 5 мин. при температуре 100° ; полидиметилсилоксановый каучук не разрушается в тех же условиях в течение 60 мин.

По устойчивости к набуханию под действием растворителей полидиметилсилоксановая резина не уступает хорошим хлоропреновым смесям. Набухая под действием

Большинства летучих углеводородов, например бензина, керосина, четыреххлористого водорода и других, она обычно восстанавливает свои свойства после их удаления. Кремнийорганические каучуки в ряде случаев устойчивы также к горячей воде и насыщенному водяному пару при давлении менее 7 атм. При температуре выше 100° полидиметилсилоксановая резина по стойкости к минеральному маслу превосходит даже вулканизаты из бутадиенакрилового и хлоропренового каучука. Так, после воздействия минерального масла в течение 24 час. при 180° разрывная прочность хлоропренового каучука снижается на 50%, тогда как прочность полидиметилсилоксанового — только на 15%; при этом удлинение при разрыве у него даже несколько возрастает (330% после набухания против 300% до набухания), а у хлоропренового резко снижается — с 400% в исходном состоянии до 140% после набухания.

Маслостойкость и удельная ударная вязкость полидиметилсилоксановой резины могут быть улучшены добавлением в резиновую смесь 3—6% тонкого тefлонового порошка.

Полидиметилсилоксановый каучук не оказывает вредных физиологических воздействий благодаря тому, что не содержит мягчителей и антиокислителей; это обеспечивает ему большие перспективы для применения в производстве различных медицинских материалов и изделий.

Комплекс этих ценных свойств полиорганосилоксановых каучуков делает их исключительно ценным материалом в тех случаях, когда требуется резина, сохраняющая свою эластичность в широком интервале температур, морозоустойчивая, устойчивая к окислителям и другим агрессивным средам.

Из полиорганосилоксановой резины делают также специальные шланги, уплотнители, прокладки, например для печей и рефрижираторов. Разработаны нагревательные элементы самого разнообразного назначения, которые могут изготавливаться в виде лент, пластин или мягких проволочек, и которые представляют собой проволочные сопротивления, впрессованные в резину. Такие нагревательные элементы благодаря высокой теплостойкости резины могут выдерживать на поверхности температуру до 95—100° при непрерывной работе.

Устойчивость к действию горячего масла позволяет использовать кремнийорганические резины в качестве прокладок, например в авиационном двигателе, где горячее масло имеет температуру до 230°.

Стеклотканью, пропитанной кремнийорганической резиной и отформованной в виде гофрированных патрубков, соединяют трубы в воздуходушках силовых установок. Диафрагмы на основе резины используют для газометров и регуляторов давления там, где выделяется значительное количество тепла. Из этого материала можно изготавливать мешки, используемые при формовании крупногабаритных изделий (например корпусов лодок, баков и т. д.) из слоистых пластмасс низкого давления, требующих для запечки высоких температур.

Изделия сложной конфигурации и больших размеров помещаются в мешок, соединенный с вакуумной системой. Создание в мешке вакуума обеспечивает равномерную опрессовку изделия за счет атмосферного давления. Опрессованные таким образом изделия помещаются для запечки в печи. Применение мешков из стеклоткани и кремнийорганического каучука позволяет производить запечку изделий при температуре 200° и выше.

Трубы из прорезиненной стеклоткани заменяют в некоторых случаях алюминиевые. Ленты из стеклоткани и полиорганосилоксановой резины служат в качестве транспортерных в сушильных печах. Из резины делают вакуумные прокладки, которые перед действием тепла не выделяют летучих продуктов. В сочетании с асбестовым волокном резина в клапанах предохраняет ресиверы от избыточного давления. Все другие диафрагмы на основе органических резин и асбеста при сравнительных испытаниях выходили из строя в результате старения после 200 000—360 000 циклов, в то время как диафрагма с полиорганосилоксановой резиной после миллиона циклов была в отличном состоянии. Плетеный асбест, пропитанный кремнийорганическим каучуком, может служить прокладочным материалом для прожекторов и других установок, которые эксплуатируются в широком диапазоне температур в различных условиях погоды.

Полиорганосилоксановым каучукам, подобно органическим и теми же методами, можно придать губчатое строение. Пористая эластичная резина идет на легкие

прокладки, амортизаторы приборов и другие нужды. Благодаря устойчивости к действию отрицательных температур такой резиной заделываются фонари в кабине летчика и в других люках самолета.

Высокая теплостойкость кремнийорганических каучуков и хорошие диэлектрические свойства позволяют использовать их для электрической изоляции в различном электротехническом оборудовании. Диэлектрическая проницаемость полиорганосилоксановых каучуков находится в пределах 3,5—5,5, электрическая прочность 15—20 кВ/мм, тангенс угла диэлектрических потерь, характеризующий потери энергии в изоляции, составляет 0,001. Эти свойства сохраняются в значительно более широком температурном диапазоне, чем у органических каучуков. Так, например, тангенс угла диэлектрических потерь кремнийорганической резины до температуры 200° возрастает слабо и достигает 0,01, заметный рост этой характеристики наблюдается только при более высоких температурах. У натурального каучука, тангенс угла диэлектрических потерь которого при нормальной температуре приблизительно такой же, как у кремнийорганического, потери резко возрастают с температурой и уже при 100° составляют 0,03, а при 200° — возрастают до 0,06. Аналогичная зависимость характерна и для электрической прочности. При нормальной температуре она для органического и кремнийорганического каучуков составляет около 25 кВ/мм, с подъемом температуры у кремнийорганического почти не изменяется вплоть до 300°, а у органического снижается до 12—15 кВ/мм при 100° и до 5—8 кВ/мм при 200°.

Ценным свойством полиорганосилоксановых каучуков является их высокая устойчивость к действию озона и электрической короны, которые имеют место при высокой напряженности электрического поля. Это делает полиорганосилоксановые каучуки в сочетании со стеклянной тканью незаменимым изоляционным материалом для высоковольтных электрических машин. Проводники, изолированные лентой из такого материала, после опресовки при повышенной температуре приобретают монокристаллическую водостойкую изоляцию с большой прочностью на раздир. Катушки с такой изоляцией с успехом используют для подводных электродвигателей.

Кремнийорганическими каучуками покрывают провода в системах зажигания двигателей автомашин военного назначения, изолируют, жилы термостойких свинцованных кабелей для моторов, печей и т. д. Применение кремнийорганических каучуков в качестве изоляции позволяет резко уменьшить размеры кабеля и снизить его вес. Широко применяются такие кабели на военных кораблях, где они обеспечивают возможность работы важнейших электрических линий даже в случае пожара или затопления корабля водой. По кабелям с изоляцией из кремнийорганических каучуков можно передавать энергию или необходимые сигналы после пребывания их в течение 8 час. в газовом пламени при температуре 950° и нормальном напряжении. Такая возможность обеспечивается диэлектрическими свойствами продукта разложения — двуокиси кремния.

Полиорганосилоксановая резина применяется также в качестве электроизоляционного материала таких проводов и кабелей, от которых требуется особая устойчивость к действию короны, озона и климатических факторов.

Повышение механической прочности полиорганосилоксановых каучуков, в частности устойчивости к действию истирающих усилий, позволит еще более расширить области использования этих технических ценных материалов. Например, представляют интерес кремнийорганические каучуки, устойчивые к низким температурам, для изготовления из них вентиляторных ремней и шин автомобилей, работающих в арктических условиях, шин колес самолетов и т. п.

КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ СМОЛЫ И ЛАКИ

Кремнийорганические смолы, так же как и каучуки, представляют собой соединения с длинными цепями молекул, но отличающиеся более разветвленной структурой вследствие поперечных мостиков между цепями. Благодаря такой структуре указанные полимеры характеризуются большей механической прочностью и твердостью. Чем чаще расположены сшивающие мостики, тем более жесткую структуру они образуют, тем больше жесткость и хрупкость смол. Наоборот, чем меньше сшивок между цепями молекул, тем молекулярная система подвижнее, а следовательно, эластичнее и мягче полимеры.

Изменяя молекулярную структуру регулированием числа сшивок между цепями молекул, приходящихся на одно силоксанное звено, а также варьируя органические радикалы, связанные с атомом кремния, можно получить большую группу полиорганосилоксановых смол с широким диапазоном тепловых, механических и физических свойств. Кроме того, кремнийорганические смолы могут быть совмещены, или модифицированы, органическими смолами (эпоксидными, алкидными, фенольными и др.) для улучшения их свойств: твердости и прочности или эластичности, клеящей и адгезионной способности и т. п.

Полиорганосилоксановые смолы представляют собой бесцветные или от бледно-желтого до коричневого цвета растворы в органических растворителях, хотя могут быть и в виде твердых, хрупких смол или высоковязких жидкостей, не содержащих растворителей, называемых компаундами. Растворы полиорганосилоксановых смол, нанесенные на поверхность предмета, оставляют на ней

после испарения растворителя пленку. После сушки и запечки при повышенных температурах такая пленка приобретает твердость и все свойства, характерные для кремнийорганических полимеров: устойчивость к действию воды и влаги, термостойкость, хладостойкость, устойчивость к действию химически агрессивных сред и т. д.

Кремнийорганические смолы по тепловой устойчивости значительно превосходят органические. Например, потери в весе кремнийорганических смол за 24 часа при температуре 250° составляют в зависимости от типа смолы 2—8%; при этих же условиях потери в весе капрона достигают 55,5%, полистирола 65,6%, гифталевой смолы 93,4%, эпоксидной смолы 22,7% и т. д. За это же время при 350° органические смолы выгорают на 70—99%, в то время как кремнийорганические теряют в весе не более 20%, а такие полимеры, как полиметилсилоксан и полифенилсилоксан,— всего 3—7%. По устойчивости к термоокислительной деструкции с кремнийорганическими смолами может равняться только политетрафторэтилен — самый термостабильный органический полимер.

Помимо термостойкости и влагостойкости, ценное свойство полиорганосилоксановых смол — высокий уровень и стабильность диэлектрических характеристик. По диэлектрической прочности полиорганосилоксановые смолы не уступают самым лучшим органическим смолам, а в ряде случаев превосходят их; диэлектрическая прочность мало изменяется в условиях высокой относительной влажности, нагрева до температуры около 180—200°, а также при высоких частотах. При температуре 200° продолжительность сохранения диэлектрических свойств у кремнийорганических смол в 100 раз больше, чем у органических. Даже при значительной деструкции под действием высоких температур кремнийорганические смолы сохраняют диэлектрические свойства. Это объясняется тем, что продукт их разложения — двуокись кремния — диэлектрик.

Эти свойства кремнийорганических смол обеспечили им широкое применение в электромашино- и аппарато-строении для электрической изоляции. В большинстве случаев они служат в качестве связующего в различных электроизоляционных материалах, но имеют также и

самостоятельное значение, например, кремнийорганические смолы используются в виде лаков и компаундов для пропитки и цементации обмоток электрических машин, для пропитки и склейки асбестовых и стеклянных оплеток проводов, как покровные лаки и эмали обмоток электрических машин, как герметизирующие пасты и замазки и т. д.

Высокая термоустойчивость кремнийорганических смол позволяет использовать их в качестве теплостойких покрытий для защиты железа, стали, алюминия и других материалов в различном оборудовании, работающем при высоких температурах. Благодаря устойчивости к атмосферным воздействиям кремнийорганические смолы защищают сталь, железо и другие металлы от коррозии.

В зависимости от назначения и характера нагрузки кремнийорганические смолы могут быть либо мягкими и эластичными, либо жесткими и твердыми. Покрытия на основе кремнийорганических смол, не модифицированных органическими полимерами, выдерживают рабочую температуру 200° и выше.

Кремнийорганические смолы, наполненные или пигментированные металлическими порошками или окислами металлов (так называемые эмали), могут выдерживать значительно более высокие температуры. В качестве наполнителей в смолы вводят, например, алюминий, цинк, окись титана, хромат цинка, а также различные окислы металлов и их соли. При получении эмалей соотношение между пигментом и смолой может варьировать в широких пределах. Так, в состав эмалей вводят алюминиевый порошок в количестве 15—50% к весу смолы. Теплостойкость лаковой пленки, пигментированной металлическими пигментами, очень высока, в частности с алюминиевым порошком она может работать при температуре до 550°. Кремнийорганические лаки, пигментированные окислами металлов, образуют защитные покрытия, которые выдерживают температуру до 350°.

Такие покрытия используются для окраски электрических печей, электрических нагревателей, дымовых труб, оборудования самолетов (в частности, например, камер сгорания), двигателей внутреннего сгорания, автомобильного оборудования, промышленных печей, отопительных приборов, печей для прокаливания. При этом срок служ-

бы таких покрытий во много раз больше, чем органических. Например, срок службы покрытия дымовых труб очистительных установок на основе кремнийорганических смол составляет 18 месяцев, тогда как органические краски выходят из строя через 1—2 недели. Прозрачные лаковые пленки из кремнийорганических смол применяются для защиты лопастей компрессора при температурах до 300°.

Защитные покрытия из полиорганосилоксанов и алюминиевого порошка увеличивают долговечность стальных изделий, работающих при высокой температуре. Если на малоуглеродистую сталь нанести покрытие из полиорганосилоксановой смолы и алюминия, она может использоваться в таком температурном диапазоне, в котором незащищенная сталь обычно окисляется до разрушения. Так, испытания показывают, что после воздействия температуры 465° в течение 380 час. увеличение веса (из-за окисления) образцов из незащищенной стали составило 14%, в то время как у образцов, покрытых пигментированной полиорганосилоксановой пленкой, — лишь 2%, причем даже после действия указанной температуры в течение 1000 час. повреждения пленки не было обнаружено.

Высокая тепловая устойчивость таких пленок объясняется тем, что полиорганосилоксаны всегда содержат гидроксильные группы, которые реагируют с металлическим алюминием, образуя полиорганоалюмосилоксаны — более теплоустойчивые полимеры. Выделяющийся при этом водород имеет небольшой объем, поэтому этот процесс не сопровождается разрушением пленки, чем и объясняется столь большое различие в теплостойкости чистых полиорганосилоксановых пленок (250°) по сравнению с пигментированным алюминием.

Применение в покровных лаках в качестве пигментов цинковой пыли и графита позволяет получать покрытия, которые обладают высокой тепло- и атмосферостойкостью и защищают металл от коррозии. В качестве отделочных цветных покрытий хорошо зарекомендовали себя полиорганосилоксановые покрытия с такими пигментами, как окись цинка, слюда, асбест, сульфид кадмия, желтый и оранжевый селенид кадмия, зеленая окись хрома, крас-

ная окись железа, синяя окись кобальта, газовая сажа, желтый хромат свинца и т. д.

Чтобы получить быстро высыхающие покрытия (вплоть до высыхающих на воздухе) с улучшенной адгезией пленок к металлам и т. п., полиорганосилоксановые смолы можно модифицировать органическими смолами; правда, при этом несколько снижается теплостойкость пленок. Для модифицирования могут использоваться полиэфирные, эпоксидные смолы, поливинилацетали, фенольно-формальдегидные смолы и др. При этом органические и кремнийорганические смолы можно смешивать на холоде, либо спекать, либо вводить органические полимеры в процессе образования кремнийорганических смол. Обычно органические смолы добавляют в полиорганосилоксаны в количестве до 10%, редко несколько выше. Ускоряют процесс сушки и отверждения лаковых пленок полиорганосилоксановых смол или их композиций с органическими смолами катализаторами (в количестве 0,1—2% к весу смолы). Катализаторами служат октенаты или нафтенаты цинка, железа или свинца, тетрафенилсвинец, октенаты или нафтенаты кобальта или марганца, резинаты марганца или кобальта, линолеаты кобальта, свинца и т. д.

Такие композиции кремнийорганических и органических смол, хорошо высыхающие на воздухе и имеющие хороший блеск, находят применение в качестве прозрачных лаков с превосходной устойчивостью к атмосферным воздействиям; к этим композициям плохо прилипают частички пыли, что устраняет загрязнение окрашенных изделий. Такими лаками или эмалями красят мосты, питательные резервуары, водонапорные башни и т. п.

Полиорганосилоксановые смолы, так же как и органические, можно вспенивать в процессе затвердевания при помощи газообразующих веществ. Такие смолы получают в виде сухих порошков, содержащих нужные компоненты. При нагревании смола плавится, вспенивается выделяющимися газами и затвердевает. Плотность вспененных смол около 0,2 г/см³. Даже после пребывания в течение 200 час. при температуре 270° они сохраняют большую часть своего первоначального сопротивления сжатию, начиная деформироваться лишь при температуре выше 350°, не разрушаются при непродолжительном на-

гревании до температуры красного каления и обладают огнестойкостью. Такие смолы входят составной частью в легкие слоистые конструкции самолетов, в противопожарные изолирующие слои и т. п.

Кремнийорганические смолы, так же как и кремнийорганические жидкости, хорошо предохраняют металлические поверхности от залипания. В пищевой промышленности этим свойством смол пользуются для покрытия форм, предназначенных для выпечки хлеба, противней для жарения мяса, полок для замороженных фруктов, а также в технологических процессах, связанных с формовкой каучука, пластмасс и т. п.

Пленка кремнийорганического лака, нанесенная на внутреннюю поверхность стеклянных ампул, дает возможность избежать потери ценных антибиотиков. Бумага или пергамент, пропитанные или лакированные слабым раствором кремнийорганической смолы, приобретают способность не прилипать к различным клейким и липким материалам. Такие бумаги используются как упаковочный материал для липких пищевых продуктов, а также как прокладочный для липкой изоляционной ленты.

КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ В ПРОИЗВОДСТВЕ ЭЛЕКТРОИЗОЛЯЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Развитие энергетики Советского Союза идет по пути создания мощных энергетических систем, дальних линий электропередач и широкой электрификации всех отраслей народного хозяйства, транспорта и быта. Все это связано с большим размахом строительства электрических машин, аппаратов, трансформаторов, приемников, телевизоров, холодильников, электронагревательных приборов и других электротехнических изделий. Во всех случаях при строительстве и эксплуатации электротехнических устройств человеку приходится пользоваться электрической энергией.

Чтобы управлять электрической энергией и избежать рассеивания ее в пространстве, применяют электроизоляционные материалы, или диэлектрики.

Электроизоляционные материалы отделяют друг от друга или от земли токонесущие части различных электротехнических установок, сопротивляются действию напряжения и в противоположность проводникам тока — металлам (меди, алюминию, серебру и другим) они препятствуют прохождению тока, позволяют направлять энергию в нужном направлении.

Электроизоляционные материалы — составная и важнейшая часть любого электротехнического устройства.

Они определяют надежность в эксплуатации, долговечность электрических машин, радиоаппаратуры, трансформаторов и т. д.

Вес, габариты, стоимость и надежность электротехнических изделий обуславливаются в основном свойствами электротехнических и в первую очередь электроизоляци-

онных материалов. Следовательно, технический уровень электрооборудования в значительной степени зависит от электроизоляционных материалов. В условиях эксплуатации электроизоляционные материалы подвергаются воздействию электрического поля, нагрева, влаги, механических усилий и т. д., что приводит к разрушению изоляции. Быстро разрушается изоляция под действием воздуха при нагревании, т. е. при термоокислительной деструкции изоляции. При этом снижается эластичность, механическая прочность, влагостойкость, а также электрическая прочность изоляции. Ухудшение физических, механических и диэлектрических характеристик органических полимеров приводит к уменьшению степени надежности изоляции.

Если же электродвигатели работают в тяжелых условиях эксплуатации, когда их изоляция подвергается воздействию повышенных нагревов, хотя бы и кратковременных, а также высокой влажности, значительных механических усилий, активных химических реагентов и т. д., то степень надежности изоляции быстро снижается, и при этом увеличивается статистическая вероятность преждевременного выхода из строя изоляции, а значит, и электрической машины или аппарата. Замена волоконистых целлюлозных веществ неорганическими веществами (асбестовыми, стеклянными волокнами, слюдой и др.) не улучшает положения.

При термоокислительных процессах в электрической изоляции подвергаются деструкции в первую очередь высокомолекулярные вещества, которые приходится обязательно применять для пропитки стеклянных и асбестовых тканей, бумаги, картона или в качестве клеящих и покровных веществ при изготовлении любой электрической машины, аппарата или электротехнического устройства.

Разрушение органических полимерных соединений в процессе эксплуатации оборудования влечет за собой даже при использовании слюды, асбеста и стеклянных волокон нарушение целостности и монолитности изоляции. Свойства изоляции резко ухудшаются, приходится полностью заменять изоляцию, чтобы избежать аварии машин, аппаратов и т. д. Недостаточная термостабильность электрической изоляции особенно чувствуется при эксплуатации машин на транспорте, в угольной, металлургической, машиностроительной, авиационной, химической про-

мышленности, где электрооборудование очень часто подвергается перегрузке, и изоляция перегревается выше допустимой для нее предельной рабочей температуры.

В этих условиях срок службы оборудования значительно сокращается, и расчетный срок непрерывной работы машины или аппарата (8—10 лет) уменьшается.

Анализ причин аварийности электрических машин показывает, что около 70% всех аварий электрических машин и аппаратов происходит из-за быстрого износа электрической изоляции.

Данные о работе около 100 000 электродвигателей на предприятиях металлургической, металлообрабатывающей, машиностроительной и других отраслей промышленности показывают, что недостаточная надежность электрической изоляции и перегрузка оборудования в процессе эксплуатации ежегодно приводят к преждевременному выходу из строя многих тысяч электродвигателей. Капитальный ремонт электродвигателей вызывает вынужденный простой оборудования, выход двигателей из строя приносит большие убытки. Капитальные ремонты связаны со сменой статорной обмотки, а стоимость такого капитального ремонта составляет 60—70% от стоимости самого электрического двигателя.

Анализ работы электродвигателей показывает, что средний процент аварийности составляет 20%, т. е. весь парк электродвигателей подвергается замене и капитальному ремонту через пять лет. Но даже и этот короткий срок работы двигателей завышен; он составляет в среднем $3\frac{1}{2}$ года.

Рост электрификации всех отраслей народного хозяйства и быта нашей страны идет большими темпами. Если аварийность электродвигателей не уменьшить, то затраты на одни капитальные ремонты к 1965 г. достигнут 1360 млн. руб. в год.

Увеличение продолжительности работы различных электромашин, аппаратов и других электротехнических устройств — одна из актуальнейших задач народного хозяйства. Кроме того, благодаря резкому росту и массовости производства электрооборудования в электро- и радиотехнике есть тенденция к максимальному использованию активных материалов, т. е. повышению температуры работы агрегата при одновременном повышении экс-

плуатационной надежности и длительности службы электрооборудования. Все это требует высококачественной и обязательно термостабильной электрической изоляции.

Применение кремнийорганических полимеров в изоляции электрических машин и аппаратов имеет особо важное значение. Они позволяют увеличить надежность и срок службы оборудования и делают возможным создание новых, более совершенных машин, аппаратов и других электротехнических устройств.

Органические полимеры могут длительно работать в электротехническом оборудовании при температуре до 130° и только некоторые — при температуре до 150° . При более высокой температуре изоляция быстро разрушается, теряются электрические и механические свойства, и в результате оборудование преждевременно выходит из строя. Применение кремнийорганических полимеров для электрической изоляции благодаря их высокой устойчивости к действию высоких температур позволило создать электрические машины и аппараты, длительно работающие при температурах $180\text{—}200^{\circ}$, а в ряде случаев, при ограниченном сроке службы, — при $250\text{—}300^{\circ}$ и даже выше. На рис. 6 показано действие открытого пламени кислородно-ацетиленовой горелки на статорную обмотку двигателя с кремнийорганической изоляцией. При этом изоляция не загорается и в течение некоторого времени сохраняет свои рабочие качества.

Электрическая изоляция на основе кремнийорганических соединений дает возможность резко повысить плотность тока в обмотках электрических машин и аппаратов, что в ряде случаев приводит к сокращению веса оборудования на $35\text{—}40\%$ благодаря сокращению расхода активных материалов; при этом значительно уменьшаются габариты электрооборудования при сохранении мощности или же, если сохраняются прежние габариты, значительно повышается мощность электрических машин и аппаратов.

Во всех случаях снижается расход дефицитной меди и электротехнической стали на единицу мощности оборудования.

При сохранении рабочих температур, принятых для оборудования с органическими полимерами, срок эксплуатации электрических машин и аппаратов увеличивается

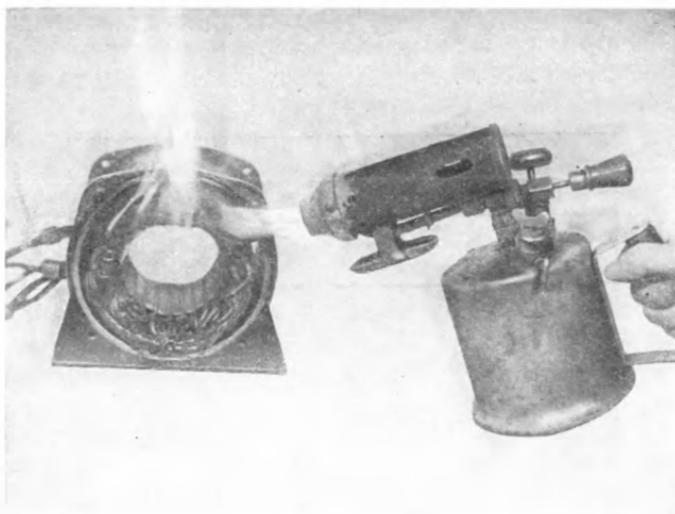


Рис. 6. Кремнийорганическая изоляция в течение некоторого времени не загорается при действии открытого пламени кислородно-ацетиленовой горелки

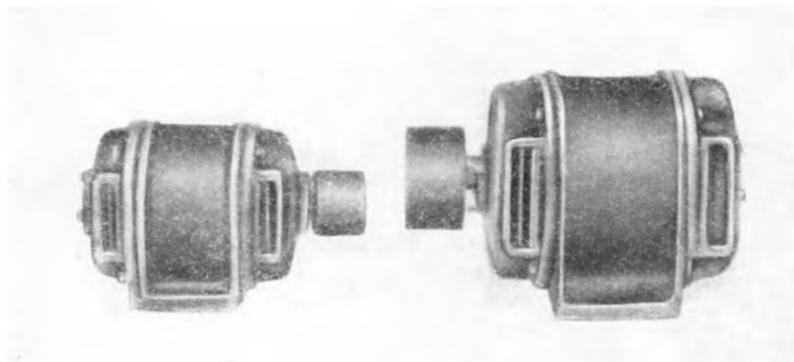


Рис. 7. Электрические двигатели одинаковой мощности, изготовленные на обычной органической (справа) и кремнийорганической (слева) электрической изоляции

в 4—6 раз. Одновременно повышается надежность оборудования, устойчивость к кратковременным перегрузкам. Благодаря этому, например, в электродвигателях врубовых машин и комбайнов угольной промышленности

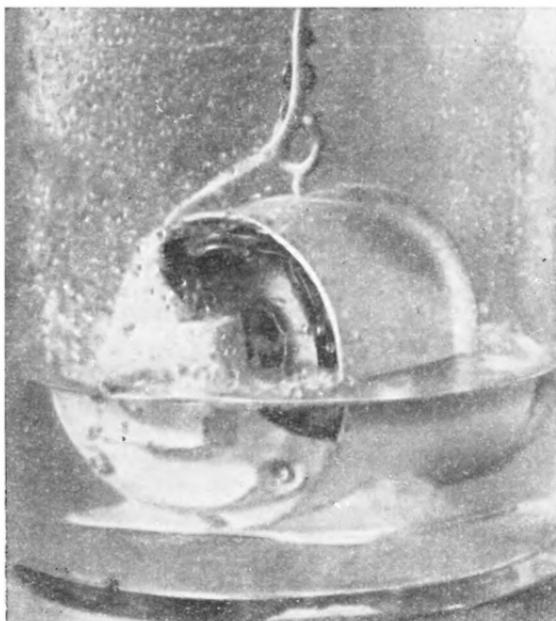


Рис. 8. Двигатель с кремнийорганической изоляцией, работающий под водой

сроки межкапитального ремонта увеличились в два раза.

Теплостойкие кремнийорганические электроизоляционные материалы сделали возможным решить ряд специфических вопросов работы электрооборудования в особо сложных условиях, например в угольных шахтах, в металлургии, в морском флоте, на транспорте, в тропическом климате и т. п. Высокая влагостойкость кремнийорганической изоляции позволяет создать открытые двигатели, работающие под водой (рис. 8).

Кремнийорганические смолы и лаки в качестве связующего для материалов на основе слюды, стекла, асбеста и других неорганических материалов, резко повышают

использование высоких тепловых свойств последних. Как известно, эти материалы могут работать при весьма высокой температуре, но в сочетании с органическими связующими эти возможности ограничиваются температурой 130—150°, определяемой теплостойкостью наименее термоустойчивой части композиций — связующего. В сочетании с кремнийорганическими связующими рабочая температура таких композиционных материалов поднялась до 180—200°.

Электрооборудование с кремнийорганической изоляцией более безопасно в пожарном отношении, так как в случае аварии она не загорается. На основе кремнийорганической изоляции стало возможным создание взрывобезопасных сухих (безмасляных) трансформаторов, для которых не требуется специальных камер, специального ухода и которые не боятся перегрузок. Такие трансформаторы особую ценность представляют в шахтных подстанциях. В настоящее время в угольных шахтах забойные машины и механизмы питаются электроэнергией от специальных преобразовательных подстанций с масляными трансформаторами (взрывоопасными). Трансформаторные подстанции для пожарной безопасности устанавливаются в специальных огнестойких (бетонных или кирпичных) камерах.

Камера используется 6—12 месяцев, а затем, по мере продвижения забоя, строится новая камера, так как слишком большое расстояние от трансформаторной подстанции до потребителей вызывает большое падение напряжения и потери электроэнергии в низковольтных сетях, что сильно снижает производительность машин и механизмов и приводит к перебоям в работе и простоям. Стоимость строительства одной камеры составляет 50 000 руб., а ежегодно их строится на сумму более 100 млн. руб.

Взрывобезопасные сухие трансформаторы с кремнийорганической изоляцией, используемые вместо масляных, позволяют устранить непроизводительные затраты на строительство огнестойких камер. Такие подстанции могут устанавливаться непосредственно в шахтах без камер и по мере продвижения забоя передвигаться.

Важное значение имеет использование кремнийорганической изоляции для морских машин, самолетных электродвигателей и генераторов, где решающее значение име-

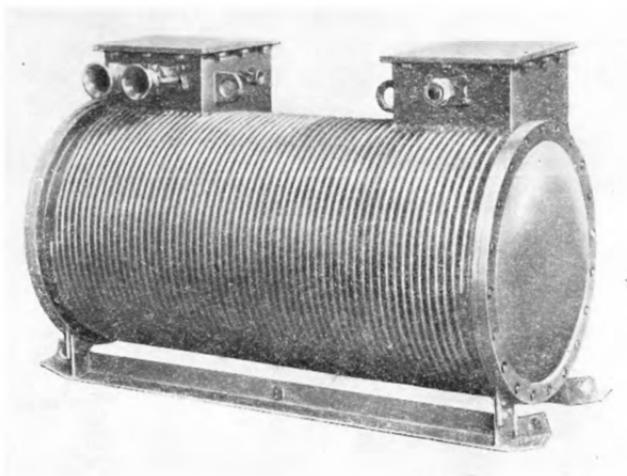


Рис. 9. Сухой передвижной шахтный трансформатор с кремнийорганической изоляцией

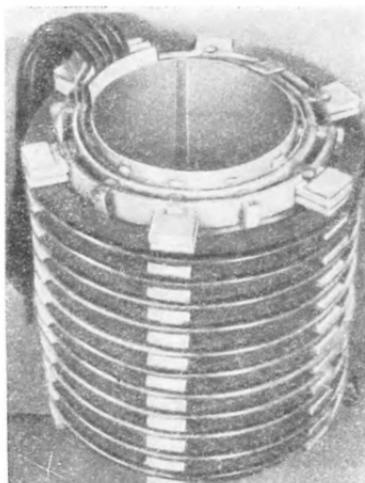


Рис. 10. Обмотка сухого шахтного трансформатора с кремнийорганической изоляцией

ют вес и габариты оборудования, а также устойчивость к действию высоких нагревов, влажности, воды и т. п. Такие машины, имеющие в ряде случаев ограниченный срок службы, работают при температуре 300° и выше, при этом надежны в эксплуатации и нормально функционируют в течение некоторого времени в случае пожара или затопления водой.

Ниже описываются основные виды и свойства электроизоляционных материалов на основе кремнийорганических соединений.

Электроизоляционные материалы на основе слюды

Слюда — диэлектрик, исключительный по своим электрическим и тепловым свойствам. Свойства ее не ухудшаются при температуре 500—600°, а для некоторых разновидностей — и при более высокой. Однако ограниченные размеры кристаллов слюды не позволяют использовать ее в чистом виде для изоляции электрических машин и аппаратов. Для получения листовых электроизоляционных материалов пластинки слюды склеивают связующими составами, а иногда для повышения механических характеристик оклеивают с одной или двух сторон бумагой, шелковой, хлопчатобумажной или стеклянной тканью или стеклошпоном.

В зависимости от типа связующего, а также конструкции слюдяные материалы (или, как их называют, миканиты) могут быть либо жесткими и прочными, либо гибкими и эластичными. В настоящее время эти материалы являются основой изоляции высоковольтных электрических машин, машин, работающих в особо тяжелых условиях эксплуатации, например врубовых, тяговых, двигателей прокатных станков и других, а также машин, работающих в условиях повышенной влажности.

Миканиты с органическими связующими составами давно применяются в электромашино- и аппаратостроении, однако только на основе кремнийорганических смол и лаков и стеклотканей стало возможным создание высоконагревостойких слюдяных и стекло-слюдяных материалов.

Из твердых миканитов на кремнийорганическом связующем изготавливаются прокладочные и формовочные миканиты, представляющие собой один или несколько слоев

слюды, склеенных и спрессованных под давлением при нагреве. Прокладочный миканит применяется в виде твердых прокладок различного назначения в электрических машинах. Формовочный миканит способен размягчаться при температуре и принимать любую форму, которая сохраняется после соответствующей выпечки под давлением и при температуре. Из него изготавливают жесткие детали сложного профиля и конфигурации, в частности манжеты для коллекторов, трубочки, коробочки и другие детали.

Гибкий миканит делают в двух модификациях: оклеенным с двух сторон стеклотканью и неоклеенным. Связующее придает материалу гибкость и эластичность в холодном состоянии. Этим материалом выкладывают паз электрической машины для изоляции обмоток от корпуса; кроме того, миканит используется в виде различных мягких прокладок.

Стекломикалента — это гибкий тонкий материал, состоящий из одного слоя слюды, оклеенной с двух сторон стеклотканью или стеклошпоном (стеклошпономикалента). Стекломикалента — основной материал для изоляции обмоток двигателей магистральных электровозов от корпуса, для витковой изоляции высоковольтных машин, например мощных турбогенераторов, а также для витковой и пазовой изоляции тяжело нагруженных машин.

Все миканиты на кремнийорганическом связующем обладают высокими электроизоляционными свойствами в исходном состоянии, в процессе увлажнения и повышения температур до $200\text{—}250^\circ$, а также в процессе теплового старения при повышенной температуре ($200\text{—}300^\circ$).

Развитие электромашиностроения в нашей стране неразрывно связано с обеспечением производства высококачественной слюдяной изоляции. Однако необходимая для этих целей щипаная слюда — дефицитный и дорогостоящий материал. Из слюды-сырца только $7\text{—}8\%$ используется в электропромышленности, а остальные $92\text{—}93\%$ составляют мелкие кристаллы, скрал, обрезки и прочие отходы, не пригодные для расщепления и почти не используемые для электроизоляции. Такое положение может тормозить быстрое развитие производства турбо- и гидрогенераторов, а также крупных и специальных электрических машин.

В послевоенные годы созданы так называемые слюди-

нитовые бумаги и картоны из отходов слюды мусковит и флогопит. На их основе созданы электроизоляционные материалы, аналогичные материалам на основе щипаной слюды.

Эти новые материалы, которые, в отличие от миканитов, называют слюдинитами, завоевывают все большее признание в электротехнике. Слюдинитовая бумага представляет собой рулонный материал, получаемый путем специальной обработки кристаллов слюды. Прокаленные при температуре $750\text{--}800^\circ$ кристаллы слюды обрабатываются слабым раствором углекислого натрия или аммония и нейтрализуются раствором соляной кислоты. После этого кристаллы слюды значительно увеличиваются в объеме, силы взаимодействия между отдельными слоями в кристалле уменьшаются, и при слабом перемешивании они превращаются в суспензию — взвесь мельчайших чешуек слюды в воде. Из такой массы на обычной бумагоделательной машине отливают бумагу по технологии бумажного производства.

Слюдинитовая бумага в чистом виде в качестве изоляции не применяется ввиду слабой механической прочности и исключительно высокой гигроскопичности: в воде или даже в очень влажной атмосфере она превращается в исходную слюдинитовую массу. Однако пропитанная электроизоляционными лаками слюдинитовая бумага в сочетании с механически прочными подложками — замечательный электроизоляционный материал.

Из слюдинитовой бумаги изготавливают материалы, аналогичные миканитам, в которых она играет роль щипаной слюды: коллекторный, прокладочный слюдиниты, формовочный и гибкий стеклослюдиниты, стеклослюдинитовую ленту.

Эти материалы характеризуются рядом специфических свойств, выгодно отличающих их от соответствующих миканитов: высокая равномерность по толщине, способность формоваться в изделия с весьма малыми радиусами закруглений без нарушения электрической целостности изоляции, так как у этих материалов отсутствуют упругие слюдяные пластины, возможность получения материалов толщиной $0,08\text{--}0,1$ мм. Эти свойства особенно ценны для машин с ограниченными габаритами и высоким коэффициентом заполнения паза.

Слюдиниты на основе кремнийорганических связующих обладают большой стойкостью к действию высоких температур (в ряде случаев выше, чем у миканитов). Это объясняется тем, что в процессе термохимической обработки чешуйки слюды приобретают более активную поверхность и продукты распада кремнийорганических полимеров вступают с ними во взаимодействие, образуя прочный жесткий силикат, сохраняющий электроизоляционные свойства и устойчивый к действию высоких температур. Миканитовая изоляция после выгорания связующего не образует монолита, а упругость слюдяных пластин способствует распушению изоляционного слоя и, следовательно, обнажению токоведущих частей.

На основе стеклослюдинитовых материалов разработана нагревостойкая изоляция для низковольтных малогабаритных электрических машин с ограниченным сроком службы, способных работать при температуре 250—300° и даже выше. Установлено, что стеклослюдинитовые материалы способны кратковременно выдерживать нагревы до 500°.

Электроизоляционные материалы на основе стеклоткани

На основе стеклянной ткани и полиорганосилоксанового лака получают ценный электроизоляционный материал, называемый стеклолакотканью. Если связующим является кремнийорганический каучук, то такой материал называется резиностеклолакотканью.

Стеклолакоткань характеризуется высокими электрическими свойствами: тангенс угла диэлектрических потерь у нее равен приблизительно 0,001 и мало изменяется при повышении температуры до 200°, удельное объемное сопротивление находится на уровне 10^{12} — 10^{15} *ом · см* в широком диапазоне температур, электрическая прочность 40—60 *кв/мм* (для стеклолакоткани толщиной 0,1 *мм*). Сочетание высоких диэлектрических характеристик с хорошей эластичностью и механической прочностью лаковой пленки позволяет применять стеклолакоткань в качестве корпусной изоляции в машинах, предназначенных для работ на кораблях, с повышенными тепловыми режимами.

Резиностеклолакоткани обладают исключительной

короностойкостью, вследствие чего используются для корпусной изоляции высоковольтных электрических машин.

Стекланная лента, пропитанная кремнийорганическим лаком и имеющая после сушки хорошую липкость, известна под названием липкой стеклотенты. Ею изолируют обмотки электрических машин и аппаратов с рабочей температурой до 180° , в частности отдельные витки якорных секций, роторные обмотки машин низкого напряжения, скрепляют витки в статорных и якорных секциях. Стеклотенту используют также в виде бандажирующего материала во всех случаях, где требуется тонкая нагревостойкая электроизоляционная лента.

Слоистые пластики

На основе стеклоткани и кремнийорганических смол получают ценные теплостойкие слоистые материалы, которые применяют в качестве панельных, твердой изоляции

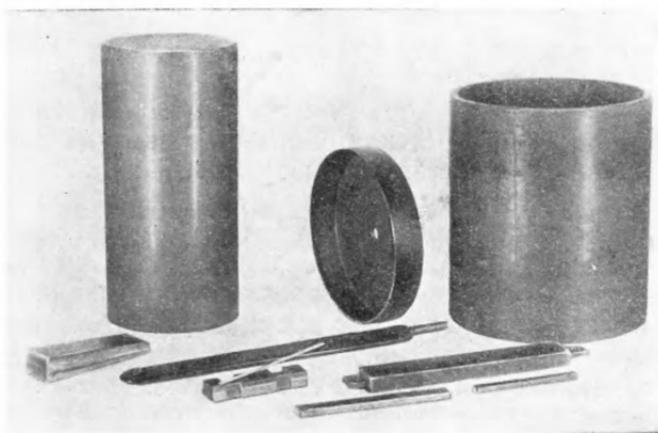


Рис. 11. Электроизоляционные детали из стеклальной ткани и кремнийорганических полимеров

сухих трансформаторов и выключателей, держателей нагретых электродов и т. д. Слоистые материалы изготовляют в виде листов (стеклотекстолит), трубок и цилиндров разной толщины.

Эти материалы характеризуются хорошей теплостойкостью и высокими механическими свойствами, могут длительное время работать при температуре 180—200°, а кратковременно выдерживают температуру до 250—300°. Малые диэлектрические потери позволяют использовать эти материалы в высокочастотном и электронном оборудовании. Тангенс угла диэлектрических потерь стеклотекстолита слабо изменяется при повышении температуры до 200°. При дальнейшем увеличении температуры наблюдается более резкий рост и тангенс угла диэлектрических потерь достигает величины 0,551 при 280°. Для сравнения следует указать, что у стеклотекстолита на фенольно-анилино-формальдегидных смолах уже при температуре 150° этот показатель достигает величины, близкой к единице.

Значительное снижение удельного объемного сопротивления стеклотекстолита на кремнийорганическом связующем наблюдается также при температуре выше 200°. До 200° удельное объемное сопротивление сохраняется на уровне 10^{14} — 10^{12} ом·см.

Необходимо отметить, что влага отрицательно влияет на механические и электрические свойства стеклотекстолитов, хотя их связующее — влагостойкая кремнийорганическая смола. Это объясняется слабой адгезией полиорганосилоксанов к стеклу, благодаря чему на поверхности стеклонитей остаются микропоры, не заполненные связующим, по которым влага проникает в материал, снижая его качества. Поэтому большой интерес представляет использование поливинилсилоксановых смол либо в чистом виде, либо вместе с органическими полиэфирами, которые взаимодействуют с кремнийорганической смолой непредельными группами.

Поливинилсилоксановые смолы, обладая хорошей адгезией к стеклу, заполняют все пустоты вокруг стеклянных волокон и предупреждают проникновение воды вдоль волокна. Благодаря этому улучшается водостойкость материала. Применение поливинилсилоксановых смол позволяет получать стеклотекстолиты при весьма низком удельном давлении (около 2—2,5 кг/см²). Прочность такого стеклотекстолита на разрыв при нормальной температуре находится на уровне 1750—2460 кг/см² и при 260° сохраняется в пределах 845—1058 кг/см². Хорошо выпеченный при 110—260° стеклотекстолит сохраняет высо-

кие механические качества даже при высоких температурах: например, стеклотекстолит с пределом прочности при изгибе 2100 кг/см^2 (при температуре 20°) сохраняет его при 150° на уровне 1050 кг/см^2 , при 370° — он снижается лишь до 1000 кг/см^2 и при 480° — до 520 кг/см^2 .

Предел прочности на разрыв после выпечки повышается до $2400\text{—}3160 \text{ кг/см}^2$ при нормальной температуре; при температуре 260° он равен $1540\text{—}1750 \text{ кг/см}^2$. Модуль упругости стеклотекстолита при указанных температурах равен соответственно $210000\text{—}246000$ и $75000\text{—}133000 \text{ кг/см}^2$.

Чистые поливинилсилоксановые смолы, нанесенные в небольших количествах на стеклоткань, резко улучшают влагостойкость и механические качества даже у стеклотекстолита, изготовленного на основе полиэфирных смол. Так, стеклотекстолит на полиэфирных смолах имеет прочность на разрыв в сухом состоянии $4200\text{—}4500 \text{ кг/см}^2$, а после увлажнения 2800 кг/см^2 . Если стеклоткань первоначально обработать поливинилсилоксановой смолой, а затем обработанную ткань склеить полиэфирной смолой, то такой стеклотекстолит после увлажнения сохраняет 95% первоначальной прочности ($4000\text{—}4300 \text{ кг/см}^2$).

Пластмассы

Кремнийорганические смолы, способные при действии тепла переходить в неплавкое и нерастворимое состояние, можно смешивать с наполнителями и подвергать прессованию, как и при производстве пластических масс на основе органических смол. Для ускорения процесса отверждения композиции в нее вводят 0,1—0,5% катализатора.

В качестве наполнителя широко используют асбестовую или стеклянную ткань, асбестовое или стеклянное волокно, а также различные неорганические мелкодисперсные наполнители.

Особенно ценны пластические массы на основе кремнийорганических полимеров и неорганических наполнителей (стеклянное волокно, асбест) для производства деталей, работающих при температуре 180° и выше. Исключительная искро- и дугостойкость кремнийорганических полимеров, особенно полиметилсилоксановой смолы, де-

лает их особо ценными при изготовлении пластмассовых деталей, в электротехнических аппаратах, которые несут не только электрическую нагрузку, но и подвергаются действию дуги. В производстве различных контакторов для отключающей электрической аппаратуры такие пластмассы хорошо себя зарекомендовали.

Для электроизолирующих деталей, эксплуатируемых в условиях повышенной влажности, в том числе и тропиче-

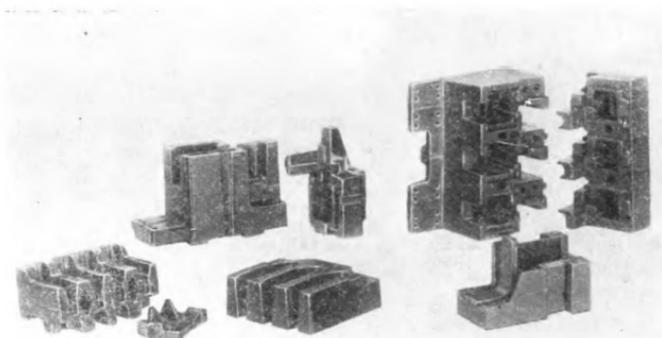


Рис. 12. Контакторы для электротехнической аппаратуры, изготовленные из кремнийорганических полимеров и асбеста

ской, широко используют пластические массы из кремнийорганических смол. Особое место пластические массы из кремнийорганических смол и асбеста или кремнийорганических смол и стеклянного волокна занимают в производстве деталей, работающих при температурах от -60° до 450° . Детали электротехнических изделий, работающие при высоких температурах, даже при кратковременных режимах работы должны обладать высокими электрическими и механическими качествами в указанном диапазоне температур. Кремнийорганические полимеры, в отличие от органических, имеют то преимущество, что их свойства, в том числе электрические и механические, зависят от температуры значительно меньше. Летучесть полимера также невысока, поэтому детали из пластических масс хорошо переносят указанные температурные условия. Та-

кие материалы позволяют конструкторам техники (авиационной, ракетной), связанной с большими скоростями, где приходится иметь дело с высокими температурами, создавать электротехническую аппаратуру и для таких жестких рабочих условий. Пластические массы из кремнийорганических полимеров и стеклянного волокна имеют большое значение для производства печатных схем, необходимых для развития современной электротехники.

Провода с кремнийорганической изоляцией

Непропитанная стекловолокнистая изоляция представляет собой отдельные волокна, промежутки между которыми заполнены воздухом. Электрическая прочность такой изоляции определяется электрической прочностью воздуха, во влажной среде она резко снижается.

Пропитка стекловолокнистой изоляции лаками резко улучшает ее электроизоляционные свойства, а также повышает механическую прочность, особенно на истирание, к которому стеклянные волокна очень чувствительны.

Пропитка стекловолокнистой изоляции кремнийорганическими лаками, обладающими высокой нагревостойкостью, позволяет, с одной стороны, резко повысить рабочие температуры машин и аппаратов с обмоточными проводами с теплостойкой стекловолокнистой изоляцией, а с другой, — повысить надежность витковой изоляции в машинах, работающих в тяжелых условиях эксплуатации.

Провода с асбестовой изоляцией пропитываются теми же лаками, что и провода со стеклянной изоляцией. Это также обеспечивает им высокую влагостойкость и термическую стойкость.

При 95%-ной относительной влажности сопротивление изоляции проводов с пропиткой и подклейкой кремнийорганическими лаками падает менее резко, чем проводов, пропитанных обычными органическими лаками.

По электрической прочности провода, пропитанные полиорганосилоксановыми лаками, не уступают обычным.

Устойчивость к действию истирания проводов, пропитанных кремнийорганическими смолами, в исходном состоянии в 3,5 раза ниже, чем у обычных, однако после 168 час. воздействия температуры 200° их устойчивость к истиранию увеличивается, тогда как у обычного прово-

да значительно снижается. В результате теплового воздействия или через определенный срок эксплуатации прочность на истирание проводов с полиорганосилоксановой изоляцией становится выше, чем у нормальных проводов.

Большое будущее имеют провода с изоляцией из полидиметилсилоксановой резины. Для защиты от механических повреждений резину снаружи покрывают прорезиненной стеклолентой и обмоткой из стеклопряди, которая пропитывается кремнийорганическим лаком. Такие провода весьма теплостойки (после 300 суток старения при 220° электрическая прочность изоляции снижается всего на 25%), морозостойки, озоностойки. Провода с изоляцией из кремнийорганической резины могут работать в воде.



Создание нагревостойкой электрической изоляции на основе кремнийорганических полимеров и стеклянных тканей и волокна, асбеста, слюды и других неорганических материалов позволило решить ряд важных проблем электротехники, связанных с эксплуатацией электротехнического оборудования.

Одной из таких проблем является устойчивость электрических машин и аппаратов к периодическим кратковременным перегрузкам. Термические перегрузки неизбежны в двигателях угольных комбайнов, тяговых электродвигателях, самолетных машинах, двигателях прокатных станков и других, работающих в режиме частых реверсов и пусков. Даже при нормальных условиях эксплуатации часто возникают перегрузки из-за падения сетевой частоты при выходе из строя во время работы одной фазы. Это требует применения машин большей мощности, чем необходимо при нормальной работе. Однако работа при неполной нагрузке приводит к увеличению потерь реактивной мощности. Машины с кремнийорганической изоляцией помогают рационально использовать электроэнергию.

Значительно затрудняется работа двигателей с обычной органической изоляцией при значительных колебаниях температуры, особенно если она превышает 35°, а также и на высоте свыше 1000 м над уровнем моря. В этих случаях лимитирующими являются вопросы охлаждения,

Двигатели с кремнийорганической изоляцией работают в таких условиях без перегрузок. Даже если окружающая температура достигает 100—120°, температура токоведущих частей электрической машины находится на уровне 170—200°, что не является критической для этого типа изоляции. Ухудшение вентиляции вследствие разреженности воздуха также не приводит к опасным перегрузкам машин с кремнийорганической изоляцией.

При помощи кремнийорганической изоляции стало возможным создание трансформаторов с воздушным охлаждением, обладающих высокой теплостойкостью, влагонепроницаемостью, хорошими электрическими характеристиками, огнестойкостью и взрывобезопасностью. Трансформаторы такого типа предпочтительно герметизировать с наполнением бака азотом, особенно когда необходима абсолютная безопасность эксплуатации. Однако такие трансформаторы, если происходит утечка азота, могут работать в атмосфере воздуха и высокой влажности до тех пор, пока не представится возможность снова наполнить его бак азотом и герметизировать.

Кабели для морского флота из кремнийорганических материалов обладают большой прочностью, способностью в течение ряда лет работать в условиях непогоды, при действии пресной и соленой воды, нефти, во время качки, при тяжелых ударах и при значительной смене температур. При этом удается значительно уменьшить размеры и снизить вес кабелей.

Дальнейшие исследования в области кремнийорганических полимеров и совершенствование электроизоляционных материалов на их основе позволят решить еще более сложные проблемы электропромышленности, в частности, проблему дальнейшего повышения рабочих температур электротехнического оборудования.

КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ В ПРЕЦИЗИОННОМ ЛИТЬЕ ИЗДЕЛИЙ ИЗ МЕТАЛЛОВ

Применение кремнийорганических полимеров в промышленности, производящей металлические изделия литьем, дает возможность резко снизить затраты труда и значительно облегчить труд человека.

Примером может служить прецизионное литье металлов. Один из наиболее простых кремнийорганических продуктов — этилсиликат — дает возможность изготавливать из металла литейные детали, которые точно воспроизводят заданные размеры и не нуждаются в последующей механической обработке. Накопившийся опыт по прецизионному литью на машиностроительных заводах Советского Союза показал, что на 1 т прецизионного литья экономия металлического проката составляет 2 т. При этом снижение трудоемкости на механическую обработку деталей составляет 600—800 нормочасов, или 3500—4000 руб., при расходе этилсиликата 70 кг на 1 т литья.

При отливке деталей прецизионным методом из 500 000 т проката в год экономится 75 000 т металла, освобождается 20 000 рабочих и 5000 станков. При этом потребуется только 35 000 т этилсиликата в год.

Кремнийорганические жидкости, применяемые в литейном деле, загущают, например, графитом. На рабочую поверхность кокиля они наносятся кистью или пульверизатором. Кремнийорганические смазки позволяют применять литье стали под давлением.

При соприкосновении с расплавленным металлом пленка кремнийорганической жидкости испаряется, при этом образуется прослойка, или подушка, между расплавом и формой, предохраняющая поверхность формы от пов-

реждения и залипания металла. Деталь легко отделяется от формы, и форма может быть использована многократно.

Способ литья под давлением с применением кремнийорганических смазок дает возможность получать отливки больших размеров и веса. Для отлива может применяться углеродистая сталь, а также никелевая, хромистая и др.

При литье под давлением металлов с низкой температурой плавления кремнийорганические смазки могут не испаряться. В этом случае однократное покрытие может обеспечить отлив в одной форме нескольких деталей.

Помимо высокой теплостойкости кремнийорганические продукты не окисляют полость формы, что является также их ценным свойством.

При литье в землю кремнийорганические жидкости применяются в качестве крепителя.

* * *

Кремнийорганические полимеры интересны не только с практической стороны, но и с теоретической. Полимеры, содержащие неорганические элементы в цепях молекул, представляют собой группу веществ мало изученной пограничной области, лежащей между органическими полимерами и неорганическими веществами, такими, как кварц, силикаты, корунд, полититанаты и т. д. Неорганические цепи молекул этих полимеров сближают их с неорганическими веществами, а обрамляющие группы, содержащие углерод, связывают эти полимеры с широко известными органическими высокополимерными соединениями. Необходимо создавать новые полимеры, которые должны уменьшить разницу между такими важнейшими свойствами, как теплостойкость, эластичность, растворимость, существующую между органическими и неорганическими полимерами. Органическим полимерам, имеющим исключительно ценные эластические свойства, недостает желательной теплостойкости, а неорганическим полимерам — эластических свойств.

Перед химиками стоит задача — создать новые полимеры, сочетающие в себе важнейшие свойства, а в таких полимерах в наш век, век больших скоростей и интенсивных процессов, очень нуждается народное хозяйство,

Методы получения полиорганометаллосилоксанов разработаны еще не достаточно и не являются общими. Из методов получения полиорганометаллосилоксанов следует отметить метод совместного гидролиза алкил(арил)галосиланов с хлористыми солями металлов в щелочной среде и реакцию обменного разложения натровых солей алкил- или арилсиланолов с солями металлов. Другим методом получения полиорганометаллосилоксанов является реакция металлов с гидроксилсодержащими кремнийорганическими соединениями.

Эти методы разработаны только для введения металлов третьей группы (алюминия), четвертой группы (титана, олова) и восьмой группы (никеля, кобальта).

Такие элементы, как бор и сурьма, вводят в силоксанную полимерную цепь при помощи реакции гетерофункциональной конденсации.

Большую трудность представляет разработка методов получения полиорганометаллосилоксанов с линейной структурой молекул, когда в качестве металла используют элементы III, IV и V групп периодической системы. Использование элементов II группы для получения полиорганометаллосилоксанов ограничено трудностью их введения в полимерную цепь. В связи с этим особый интерес приобретает использование для синтеза полиорганометаллосилоксанов с линейными цепями молекул органосилоксановых групп формулы R_3SiO , которые способны образовывать устойчивые соединения с металлами и блокировать разветвления полимерной цепи. Это особенно важно для обрамления таких металлов, которые не образуют устойчивых связей с органическими радикалами. К таким металлам относятся алюминий, титан, железо и т. д.

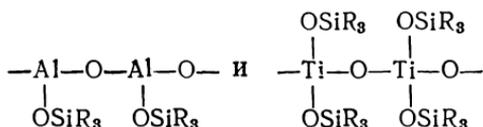
Изыскание новых методов синтеза полиорганометаллосилоксанов с линейными и разветвленными цепями молекул для производства теплостойких пластических масс, лаков, жидкостей должно занять определенное место в будущих исследованиях. Большой интерес представляет разработка методов синтеза новых полиорганометаллосилоксанов с вовлечением металлов II, VI группы и увеличения числа вводимых в полимерную цепь металлов III, IV и V групп периодической системы Менделеева.

Необходимо остановиться еще на одном направлении синтеза полимеров с неорганическими цепями молекул,

которое, в отличие от рассмотренных выше, преследует цель использовать другие элементы для построения полимерных цепей молекул, а органосилоксановые группы использовать в качестве обрамляющих неорганические цепи радикалов.

Для развития этого направления большой интерес представляют новые, недавно синтезированные у нас в СССР полимеры, у которых цепи молекул содержат только атомы алюминия и кислорода или титана и кислорода, а в качестве обрамляющих групп использованы триалкилсилоксановые радикалы.

Этот новый класс полимеров со структурой цепей полимерных молекул



открывает широкие возможности для исследований, так как он занимает промежуточное положение между неорганическими минералами — корундом или полититанатами — и органическими полимерами.

По своей структуре и химическому составу полиорганосилоксанометаллоксаны отличаются от известных ранее высокомолекулярных соединений и сочетают в себе некоторые свойства, характерные для корунда или полититанатов, и эластичность, характерную для органических полимеров.

Таким образом, в настоящее время не только углерод и кремний могут служить важнейшими элементами, образующими полимерные цепи. Такие элементы, как алюминий, титан, фосфор и многие другие элементы второй, третьей, четвертой и пятой групп периодической системы, также могут быть привлечены для синтеза полимеров. Метод органического обрамления неорганических скелетов молекул позволяет в широких пределах изменять свойства веществ. Силикаты, корунд, неорганические полититанаты известны нам как жесткие, хрупкие, не растворимые в органических растворителях вещества. Сохраняя полимерные цепи, типичные для указанных неорганических веществ, и используя метод обрамления неорганических

цепей молекул, можно получать синтетические полимеры, резко отличные по свойствам от неорганических аналогов.

Эти полимеры на определенной стадии способны растворяться в органических растворителях, образуя пленки при испарении растворов, и обладают пластичностью. Органические радикалы, окружающие неорганические цепи молекул, увеличивают гибкость молекулярных цепей и придают полимерам эластические свойства, типичные для органических высокомолекулярных веществ.

Химия идет по пути создания новых веществ с технически ценными свойствами, которые не существуют в природе и которые еще не были получены синтетическим путем.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	3
Структура полиорганосилоксанов и их свойства	9
Кремнийорганические жидкие полимеры	19
Гидрофобизирующие жидкости	21
Смазки, работающие в широком диапазоне температур	27
Гидравлические жидкости	30
Пеногасители	32
Амортизационные и демпфирующие жидкости	33
Теплоносители	34
Герметики	34
Жидкие полимеры в полировочных пастах	35
Жидкости как диэлектрики	35
Кремнийорганические жидкости в производстве красок	36
Жидкие полимеры в фармацевтической промышленности и косметике	37
Кремнийорганические эластомеры и каучуки на их основе	39
Кремнийорганические смолы и лаки	47
Кремнийорганические полимеры в производстве электроизо-	
ляционных материалов	53
Электроизоляционные материалы на основе слюды	61
Электроизоляционные материалы на основе стеклоткани	64
Слоистые пластики	65
Пластмассы	67
Провода с кремнийорганической изоляцией	69
Кремнийорганические полимеры в прецизионном литье изде-	
лий из металлов	72

*Кузьма Андрианович Андрианов,
Алексей Иванович Петрашко*

*

**Кремнийорганические полимеры
в народном хозяйстве**

*

*Утверждено к печати
редколлекцией научно-популярной литературы
Академии наук СССР*

*

Редактор издательства *Е. И. Володина*
Технический редактор *О. М. Гуськова*

*

РИСО АН СССР № 30—115В. Сдано в набор 25/XI 1958 г.
Подп. в печать 13/I 1959 г. Формат бум. 84×108¹/₃₂
Печ. л. 2,5 = 4 усл. печ. л. Уч.-изд. лист. 3,7
Тираж 15 000 экз. Т-00327. Изд. № 3656. Тип. зак. 3337.
Цена 1 р. 10 к.

Издательство Академии наук СССР
Москва, Б-62, Подсосенский пер., д. 21

2-я типография Издательства АН СССР
Москва, Г-99, Шубинский пер., 10